

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Dezember 2000 (21.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 00/77151 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C11D 17/00,  
17/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05213

(22) Internationales Anmeldedatum:  
7. Juni 2000 (07.06.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 27 559.9 16. Juni 1999 (16.06.1999) DE  
199 57 438.3 30. November 1999 (30.11.1999) DE

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGE-  
SELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67,  
40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: HOLDERBAUM, Thomas; Holbeinstr. 11,  
40789 Monheim (DE). SUNDER, Matthias; Sophienstr.

2, 40597 Düsseldorf (DE). RICHTER, Bernd; In den  
Weiden 61, 42799 Leichlingen (DE). HÄRER, Jürgen;  
Leinenweberweg 20, 40593 Düsseldorf (DE). NITSCH,  
Christian; Otto-Hahn-Str. 185, 40591 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CN, CZ, HU,  
ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA,  
ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.



WO 00/77151 A1

(54) Title: DETERGENT AND CLEANING AGENT SHAPED BODIES

(54) Bezeichnung: WASCH- UND REINIGUNGSMITTELFORMKÖRPER

(57) Abstract: Particle-shaped ingredients are introduced into the cavity of a pre-moulded shaped body, whereby filling adherence is improved, said ingredients are not subjected to the effects of temperature and the apparatus required to produce said bodies is kept to a minimum.

(57) Zusammenfassung: Durch Einpressen partikelförmiger Inhaltsstoffe in eine Kavität eines vorverpressten Formkörpers lässt sich die Haftung der Füllung verbessern, die Temperaturbelastung der Inhaltsstoffe ausschliessen und der apparative Aufwand minimieren.

### **„Wasch- und Reinigungsmittelformkörper“**

---

Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Anwendung.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind im Stand der Technik breit beschrieben und erfreuen sich beim Verbraucher wegen der einfachen Dosierung zunehmender Beliebtheit. Tablettierte Reinigungsmittel haben gegenüber pulverförmigen Produkten eine Reihe von Vorteilen: Sie sind einfacher zu dosieren und zu handhaben und haben aufgrund ihrer kompakten Struktur Vorteile bei der Lagerung und beim Transport. Es existiert daher ein äußerst breiter Stand der Technik zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, der sich auch in einer umfangreichen Patentliteratur niederschlägt. Schon früh ist dabei den Entwicklern tablettentförmiger Produkte die Idee gekommen, über unterschiedlich zusammengesetzte Bereiche der Formkörper bestimmte Inhaltsstoffe erst unter definierten Bedingungen im Wasch- oder Reinigungsgang freizusetzen, um so den Reinigungserfolg zu verbessern. Hierbei haben sich neben den aus der Pharmazie hinlänglich bekannten Kern/Mantel-Tabletten und Ring/Kern-Tabletten insbesondere mehrschichtige Formkörper durchgesetzt, die heute für viele Bereiche des Waschens und Reinigens oder der Hygiene angeboten werden. Auch die optische Differenzierung der Produkte gewinnt zunehmend an Bedeutung, so daß einphasige und einfarbige Formkörper auf dem Gebiet des Waschens und Reinigens weitgehend von mehrphasigen Formkörpern verdrängt wurden. Marktüblich sind derzeit zweischichtige Formkörper mit einer weißen und einer gefärbten Phase oder mit zwei unterschiedlich gefärbten Schichten. Daneben existieren Punktabletten, Ringkerntabletten, Manteltabletten usw., die derzeit eine eher untergeordnete Bedeutung haben.

Mehrphasige Reinigungstabletten für das WC werden beispielsweise in der **EP 055 100** (Jeyes Group) beschrieben. Diese Schrift offenbart Toilettenreinigungsmittelblöcke, die einen geformten Körper aus einer langsam löslichen Reinigungsmittelzusammensetzung umfassen, in den eine Bleichmittletablette eingebettet ist. Diese Schrift offenbart gleichzeitig die unterschiedlichsten Ausgestaltungsformen mehrphasiger Formkörper. Die Herstellung der Formkörper erfolgt nach der Lehre dieser Schrift entweder durch Einsetzen einer verpreßten Bleichmittletablette in eine Form und Umgießen dieser Tablette mit der Reinigungsmittelzusammensetzung, oder durch Eingießen eines Teils der Reinigungsmittelzusammensetzung in die Form, gefolgt vom Einsetzen der verpreßten Bleichmittletablette und eventuell nachfolgendes Übergießen mit weiterer Reinigungsmittelzusammensetzung.

Auch die **EP 481 547** (Unilever) beschreibt mehrphasige Reinigungsmittelformkörper, die für das maschinelle Geschirrspülen eingesetzt werden sollen. Diese Formkörper haben die Form von Kern/Mantel-Tabletten und werden durch stufenweises Verpressen der Bestandteile hergestellt: Zuerst erfolgt die Verpressung einer Bleichmittelzusammensetzung zu einem Formkörper, der in eine mit einer Polymerzusammensetzung halbgefüllte Matrize eingelegt wird, die dann mit weiterer Polymerzusammensetzung aufgefüllt und zu einem mit einem Polymermantel versehen Bleichmittelformkörper verpreßt wird. Das Verfahren wird anschließend mit einer alkalischen Reinigungsmittelzusammensetzung wiederholt, so daß sich ein dreiphasiger Formkörper ergibt. Über Enzyme und Enzymleistung wird in dieser Schrift nichts ausgeführt.

Ein anderer Weg zur Herstellung optisch differenzierter Wasch- und Reinigungsmittelformkörper wird in den internationalen Patentanmeldungen **WO99/06522**, **WO99/27063** und **WO99/27067** (Procter&Gamble) beschrieben. Nach der Lehre dieser Schriften wird ein Formkörper bereitgestellt, der eine Kavität aufweist, die mit einer erstarrenden Schmelze befüllt wird. Alternativ wird ein Pulver eingefüllt und mittels einer Coatingschicht in der Kavität befestigt. Allen drei Anmeldung ist gemeinsam, daß der die Kavität ausfüllende Bereich nicht verpreßt sein soll, da auf diese Weise „druckempfindliche“ Inhaltsstoffe geschont werden sollen.

Der im Stand der Technik beschriebene Weg, Schmelzen zu bereiten, in die Tabletten eingelegt werden oder die in Formkörper eingegossen werden, beinhaltet eine thermische Belastung der Inhaltsstoffe in den Schmelzen. Zusätzlich erfordert die exakte Dosierung flüssiger bis pastöser Medien sowie die nachfolgende Abkühlung einen hohen technischen Aufwand, der in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schmelze zum Teil durch Schrumpfung beim Abkühlen und dadurch bedingtes Ablösen der Füllung zunichte gemacht wird. Die Befüllung von Kavitäten mit pulverförmigen Inhaltsstoffen und die Fixierung mittels Coating ist ebenfalls aufwendig und mit ähnlichen Stabilitätsproblemen behaftet.

Die herkömmliche Tablettierung von Mehrschichttabletten findet auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ebenfalls ihre Grenzen, wenn eine Schicht nur einen geringen Anteil am Gesamtformkörper aufweisen soll. Unterschreitet man eine bestimmte Schichtdicke, so ist ein Verpressen einer auf dem Rest des Formkörpers haftenden Schicht zunehmend erschwert.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, Formkörper bereitzustellen, bei denen auch temperaturempfindliche Inhaltsstoffe in abgegrenzte Regionen eingebracht werden können, wobei die abgegrenzte Region hinsichtlich ihrer Größe in Bezug auf den Gesamtformkörper keinen Beschränkungen unterliegen sollte. Dabei sollte zudem einerseits eine optische Differenzierung zu herkömmlichen Zweischichttabletten erreicht werden, andererseits sollte die Herstellung der Formkörper ohne großen technischen Aufwand auch in Großserie sicher funktionieren, ohne daß die Formkörper Nachteile hinsichtlich der Stabilität aufweisen oder Ungenauigkeiten bei der Dosierung zu befürchten wären.

Es wurde nun gefunden, daß die genannten Nachteile vermieden werden, wenn man partikelförmige Inhaltsstoffe in eine Kavität eines vorverpreßten Formkörpers einpreßt. Auf diese Weise wird die Haftung der Füllung verbessert, die Temperaturbelastung der Inhaltsstoffe ausgeschlossen und der apparative Aufwand minimiert.

Gegenstand der Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, umfassend

- a) einen verpreßten Teil (Basisformkörper), der mindestens eine Mulde aufweist, und

- b) mindestens einen weiteren verpreßten Teil, der in besagte Mulde(n) des Basisformkörpers eingepreßt vorliegt.

Der verpreßte Teil a) der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper wird mit dem Begriff „Basisformkörper“ beschrieben und kennzeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung den durch an sich bekannte Tablettiervorgänge hergestellten Formkörper, der eine Mulde aufweist. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wird der Basisformkörper zuerst hergestellt und der weitere verpreßte Teil in einem weiteren Arbeitsschritt auf bzw. in diesen Basisformkörper auf- bzw. eingebracht. Das resultierende Produkt wird nachstehend mit dem Oberbegriff „Formkörper“ oder „Tablette“ bezeichnet.

Der Basisformkörper kann jedwede geometrische Form annehmen, wobei insbesondere konkave, konvexe, bikonkave, bikonvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodecahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Formen bevorzugt sind. Auch völlig irreguläre Grundflächen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Weist der Basisformkörper Ecken und Kanten auf, so sind diese vorzugsweise abgerundet. Als zusätzliche optische Differenzierung ist eine Ausführungsform mit abgerundeten Ecken und abgeschrägten („angefasten“) Kanten bevorzugt.

Auch die Form der Mulde kann frei gewählt werden, wobei Formkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Mulde eine konkave, konvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodecahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Form annehmen kann. Auch völlig irreguläre Muldenformen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Wie auch bei den Basisformkörpern sind Mulden mit abgerundeten Ecken und Kanten oder mit abgerundeten Ecken und angefasten Kanten bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Muldenformen wie sie in der älteren deutschen Patentanmeldung DE 198 22 973.9 (Henkel KGaA) beschrieben sind, auf die hier ausdrücklich verwiesen wird.

Die Größe der Mulde im Vergleich zum gesamten Formkörper richtet sich nach dem gewünschten Verwendungszweck der Formkörper. Je nachdem, ob im zweiten verpreßten Teil eine geringere oder größere Menge an Aktivsubstanz enthalten sein soll, kann die Größe der Mulde variieren. Unabhängig vom Verwendungszweck sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen das Gewichtsverhältnis von Basisformkörper zu Muldenfüllung im Bereich von 1:1 bis 100:1, vorzugsweise von 2:1 bis 80:1, besonders bevorzugt von 3:1 bis 50:1 und insbesondere von 4:1 bis 30:1 beträgt.

Ähnliche Aussagen lassen sich zu den Oberflächenanteilen machen, die der Basisformkörper bzw. die Muldenfüllung an der Gesamtoberfläche des Formkörpers ausmachen. Hier sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen die Oberfläche der eingepreßten Muldenfüllung 1 bis 25 %, vorzugsweise 2 bis 20 %, besonders bevorzugt 3 bis 15 % und insbesondere 4 bis 10 % der Gesamtoberfläche des befüllten Formkörpers ausmacht.

Hat beispielsweise der Gesamtformkörper Abmessungen von 20 x 20 x 40 mm und somit eine Gesamtoberfläche von 40 cm<sup>2</sup>, so sind Muldenfüllungen bevorzugt, die eine Oberfläche von 0,4 bis 10 cm<sup>2</sup>, vorzugsweise 0,8 bis 8 cm<sup>2</sup>, besonders bevorzugt von 1,2 bis 6 cm<sup>2</sup> und insbesondere von 1,6 bis 4 cm<sup>2</sup> aufweisen.

Die Muldenfüllung und der Basisformkörper sind vorzugsweise optisch unterscheidbar eingefärbt. Neben der optischen Differenzierung können anwendungstechnische Vorteile durch unterschiedliche Löslichkeiten der verschiedenen Formkörperbereiche erzielt werden. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen sich die eingepreßte Muldenfüllung schneller löst als der Basisformkörper, sind erfindungsgemäß bevorzugt. Durch Inkorporation bestimmter Bestandteile kann einerseits die Löslichkeit der Muldenfüllung gezielt beschleunigt werden, andererseits kann die Freisetzung bestimmter Inhaltsstoffe aus der Muldenfüllung zu Vorteilen im Wasch- bzw. Reinigungsprozeß führen. Inhaltsstoffe, die bevorzugt zumindest anteilig in der Muldenfüllung lokalisiert sind, sind beispielsweise die weiter unten beschriebenen Desintegrationshilfsmittel, Tenside, Enzyme, soil-release-Polymere, Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, optischen Aufheller Silberschutzmittel usw..

Der Basisformkörper besitzt in bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ein hohes spezifisches Gewicht. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Basisformkörper eine Dichte oberhalb von  $1000 \text{ gdm}^{-3}$ , vorzugsweise oberhalb von  $1025 \text{ gdm}^{-3}$ , besonders bevorzugt oberhalb von  $1050 \text{ gdm}^{-3}$  und insbesondere oberhalb von  $1100 \text{ gdm}^{-3}$  aufweist, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Weitere Einzelheiten zu physikalischen Parametern des Basisformkörpers bzw. der fertigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sowie Angaben zur Herstellung finden sich weiter unten. Es folgt eine Darstellung der bevorzugten Inhaltsstoffe des Basisformkörpers.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Gerüststoffe in Mengen von 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und –wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen– auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP-A-0 164 514** beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-91/08171** beschrieben ist.

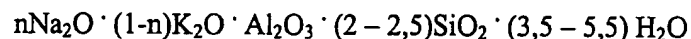
Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung **DE-A- 44 00 024** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP<sup>®</sup> (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X



und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX<sup>®</sup> vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpresenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren  $(\text{HPO}_3)_n$  und Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , existiert als Dihydrat (Dichte 1,91 gcm<sup>-3</sup>, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04 gcm<sup>-3</sup>). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ) und Maddrellsches Salz (siehe

unten), übergehen.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ist ein weißes Salz der Dichte  $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt  $253^\circ$  [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat  $(\text{KPO}_3)_x$ ] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte  $2,066 \text{ gcm}^{-3}$ , Wasserverlust bei  $95^\circ$ ), 7 Mol. (Dichte  $1,68 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $48^\circ$  unter Verlust von 5  $\text{H}_2\text{O}$ ) und 12 Mol. Wasser (Dichte  $1,52 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $35^\circ$  unter Verlust von 5  $\text{H}_2\text{O}$ ), wird bei  $100^\circ$  wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

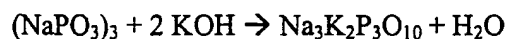
Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von  $1,62 \text{ gcm}^{-3}$  und einen Schmelzpunkt von  $73\text{--}76^\circ\text{C}$  (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) einen Schmelzpunkt von  $100^\circ\text{C}$  und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) eine Dichte von  $2,536 \text{ gcm}^{-3}$  aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol  $\text{NaOH}$  hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte  $2,56 \text{ gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt von  $1340^\circ$  und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in wasserfreier Form (Dichte  $2,534 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $988^\circ$ , auch  $880^\circ$  angegeben) und als Decahydrat (Dichte  $1,815\text{--}1,836 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $94^\circ$  unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind

farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf  $>200^\circ$  oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat),  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte  $2,33 \text{ gcm}^{-3}$  dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei  $25^\circ$  10,4 beträgt.

Durch Kondensation des  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  bzw. des  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6  $\text{H}_2\text{O}$  kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel  $\text{NaO}-[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})-\text{O}]_n-\text{Na}$  mit  $n=3$ . In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei  $60^\circ$  ca. 20 g, bei  $100^\circ$  rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf  $100^\circ$  entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat,  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%igen Lösung ( $> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ,  $25\% \text{ K}_2\text{O}$ ) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

Als weitere Bestandteile können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, die genannten Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat. Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat.

In besonders bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern enthält der Basisformkörper Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonate, besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers.

Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden.

Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen **DE-A-43 03 320** und **DE-A-44 17 734** beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung **DE-A-195 40 086** offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen **EP-A-0 232 202**, **EP-A-0 427 349**, **EP-A-0 472 042** und **EP-A-0 542 496** sowie den internationalen Patentanmeldungen **WO 92/18542**, **WO 93/08251**, **WO 93/16110**, **WO 94/28030**, **WO 95/07303**, **WO 95/12619** und **WO 95/20608** bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung **DE-A-**

196 00 018. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.



Die Menge an Gerüststoff beträgt üblicherweise zwischen 10 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-%. Wiederum ist die Menge an eingesetzten Buildern abhängig vom Verwendungszweck, so daß Bleichmittletabletten höhere Mengen an Gerüststoffen aufweisen können (beispielsweise zwischen 20 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 und 65 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 55 Gew.-%), als beispielsweise Waschmittletabletten (üblicherweise 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 12,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere zwischen 17,5 und 37,5 Gew.-%).

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten weiterhin ein oder mehrere Tensid(e). In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside beziehungsweise Mischungen aus diesen eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht für Waschmittletabletten Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden und für Reinigungsmittletabletten nichtionische Tenside. Der Gesamttensidgehalt der Formkörper liegt im Falle von Waschmittletabletten bei 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpergewicht, wobei Tensidgehalte über 15 Gew.-% bevorzugt sind, während Reinigungsmittletabletten für das maschinelle Geschirrspülen vorzugsweise unter 5 Gew.-% Tensid(e) enthalten.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12-18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die  $\alpha$ -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die  $C_{12}$ - $C_{16}$ -Alkylsulfate und  $C_{12}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate sowie  $C_{14}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN<sup>®</sup> erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten  $C_{7-21}$ -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte  $C_{9-11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder  $C_{12-18}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten  $C_{8-18}$ -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sul-

fosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen

nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $RO(G)_x$  eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

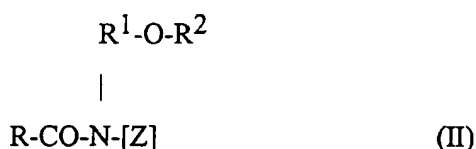
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^1$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $R^1$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $R^2$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind als Waschmitteltabletten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die anionische(s) und nichtionische(s) Tensid(e) enthalten, wobei anwendungstechnische Vorteile aus bestimmten Mengenverhältnissen, in denen die einzelnen Tensidklassen eingesetzt werden, resultieren können.

So sind beispielsweise Wasch- und Reinigungsmittelformkörper besonders bevorzugt, bei denen das Verhältnis von Aniontensid(en) zu Niotensid(en) zwischen 10:1 und 1:10, vorzugsweise zwischen 7,5:1 und 1:5 und insbesondere zwischen 5:1 und 1:2 beträgt. Bevorzugt sind auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Tensid(e), vorzugsweise anionische(s) und/oder nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 12,5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten.

Es kann aus anwendungstechnischer Sicht Vorteile haben, wenn bestimmte Tensidklassen in einigen Phasen der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper oder im gesamten Formkörper, d.h. in allen Phasen, nicht enthalten sind. Eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher vor, daß mindestens eine Phase der Formkörper frei von nichtionischen Tensiden ist.

Umgekehrt kann aber auch durch den Gehalt einzelner Phasen oder des gesamten Formkörpers, d.h. aller Phasen, an bestimmten Tensiden ein positiver Effekt erzielt werden. Das Einbringen der oben beschriebenen Alkylpolyglycoside hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, so daß Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Phase der Formkörper Alkylpolyglycoside enthält.

Ähnlich wie bei den nichtionischen Tensiden können auch aus dem Weglassen von anionischen Tensiden aus einzelnen oder allen Phasen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper resultieren, die sich für bestimmte Anwendungsgebiete besser eignen. Es sind daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper denkbar, bei denen mindestens eine Phase der Formkörper frei von anionischen Tensiden ist.

Wie bereits erwähnt, beschränkt sich der Einsatz von Tensiden bei Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen vorzugsweise auf den Einsatz nichtionischer Tenside in geringen Mengen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Reinigungsmitteltabletten einzusetzende Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Gesamtensidgehalte unterhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb von 4 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb von 3 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, aufweist. Als Tenside werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise lediglich schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Vertreter aus den Gruppen der anionischen, kationischen oder amphoteren Tenside haben dagegen eine geringere Bedeutung. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörper für das maschinelle Geschirrspülen nichtionische Tenside, insbesondere nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt "*Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie*" (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginat oder Caseinderivate.

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht. Enthält nur der Basisformkörper Desintegrationshilfsmittel, so beziehen sich die genannten Angaben nur auf das Gewicht des Basisformkörpers.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000



bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls cogranulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen **DE 197 09 991** (Stefan Herzog) und **DE 197 10 254** (Henkel) sowie der internationalen Patentanmeldung **WO98/40463** (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompaktierter oder cogranulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm. Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen gröberen Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arbocel® TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogramulierter oder kompaktierter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können darüber hinaus sowohl im Basisformkörper als auch in der Muldenfüllung ein gasentwickelndes Brausesystem enthalten. Das gasentwickelnde Brausesystem kann aus einer einzigen Substanz bestehen, die bei Kontakt mit Wasser ein Gas freisetzt. Unter diesen Verbindungen ist insbesondere das Magnesiumperoxid zu nennen, das bei Kontakt mit Wasser Sauerstoff freisetzt. Üblicherweise besteht das gasfreisetzende Sprudelsystem jedoch seinerseits aus mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren. Während hier eine Vielzahl von Systemen denk- und ausführbar ist, die beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff freisetzen, wird sich das in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern eingesetzte Sprudelsystem sowohl anhand ökonomischer als auch anhand ökologischer Gesichtspunkte auswählen lassen. Bevorzugte Brausesysteme bestehen aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wäßrige Lösung Kohlendioxid freizusetzen.

Bei den Alkalimetallcarbonaten bzw. -hydrogencarbonaten sind die Natrium- und Kaliumsalze aus Kostengründen gegenüber den anderen Salzen deutlich bevorzugt. Selbstverständlich müssen nicht die betreffenden reinen Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate eingesetzt werden; vielmehr können Gemische unterschiedlicher Carbonate und Hydrogencarbonate aus waschtechnischem Interesse bevorzugt sein.

In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper werden als Brausesystem 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% eines Alkalimetallcarbonats oder -hydrogencarbonats sowie 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 12 und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines Acidifizierungsmittels, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, eingesetzt.

Als Acidifizierungsmittel, die aus den Alkalisalzen in wäßriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetallhydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Einsetzbar sind aber auch insbesondere die anderen festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan<sup>®</sup> DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen als Acidifizierungsmittel im Brausesystem ein Stoff aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren bzw. Gemische aus diesen eingesetzt werden.

Neben den genannten Bestandteilen Builder, Tensid und Desintegrationshilfsmittel, können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere in Wasch-

und Reinigungsmittel übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Farbstoffe, Duftstoffe, optischen Aufheller, Enzyme, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxycaprinsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycaprinsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelainsäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercaprinsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörpern für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

Die Bleichmittel werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beziehen sich die genannten Mengenteile auf das Gewicht des Basisformkörpers.

Bleichaktivatoren, die die Wirkung der Bleichmittel unterstützen, können ebenfalls Bestandteil des Basisformkörpers sein. Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylethylendiamin TAED, Tetraacetylmethyldiamin TAMD und Tetraacetylhexylendiamin TAHD, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-

Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Die Bleichaktivatoren werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,25 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beziehen sich die genannten Mengenanteile auf das Gewicht des Basisformkörpers.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Klarspülerpartikel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylenethyldiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt wer-

den.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Basisformkörper Bleichmittel aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, unter besonderer Bevorzugung von Natriumperborat und Natriumpercarbonat, in Mengen von 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers Masse, enthält, sind eine erfindungsgemäß bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Es ist ebenfalls bevorzugt, daß der Basisformkörper und/oder die Muldenfüllung Bleichaktivatoren enthalten. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen der Basisformkörper Bleichaktivatoren aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) und n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), in Mengen von 0,25 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält, sind ebenfalls bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörper können insbesondere im Basisformkörper zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und

komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

In im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern enthält der Basisformkörper Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe, besonders bevorzugt Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers.

Selbstverständlich kann aber auch die Muldenfüllung Silberschutzmittel enthalten, wobei der Basisformkörper entweder ebenfalls Silberschutzmittel enthält oder frei von solchen Verbindungen ist.

Neben den vorstehend genannten Inhaltsstoffen bieten sich weitere Substanzklassen zur Inkorporation in Wasch- und Reinigungsmittel an. So sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der Basisformkörper weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Enzyme, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder, Farb- und/oder Duftstoffe in Gesamtmengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

Als Enzyme kommen in den Basisformkörpern insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Anschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehal-



tigen Verfleckungen bei. Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-% betragen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Protease und/oder Amylase enthält.

Dadurch, daß die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper das bzw. die Enzym(e) in zwei prinzipiell unterschiedlichen Bereichen enthalten können, lassen sich Formkörper mit sehr genau definierter Enzymfreisetzung und -wirkung bereitstellen. Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über mögliche Enzymverteilungen in erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern:

| <b>Basisformkörper</b>      | <b>eingepreßte Muldenfüllung</b> |
|-----------------------------|----------------------------------|
| Amylase                     | -                                |
| Protease                    | -                                |
| Lipase                      | -                                |
| Amylase + Protease          | -                                |
| Amylase + Lipase            | -                                |
| Protease + Lipase           | -                                |
| Amylase + Protease + Lipase | -                                |
| -                           | Amylase                          |
| -                           | Protease                         |
| -                           | Lipase                           |
| -                           | Amylase + Protease               |
| -                           | Amylase + Lipase                 |
| -                           | Protease + Lipase                |
| -                           | Amylase + Protease + Lipase      |
| Amylase                     | Amylase                          |
| Protease                    | Amylase                          |
| Amylase + Protease          | Amylase                          |
| Amylase                     | Protease                         |
| Protease                    | Protease                         |
| Amylase + Protease          | Protease                         |
| Amylase                     | Amylase + Protease               |
| Protease                    | Amylase + Protease               |
| Amylase + Protease          | Amylase + Protease               |
| Lipase                      | Amylase                          |
| Amylase + Lipase            | Amylase                          |
| Protease + Lipase           | Amylase                          |
| Amylase + Protease + Lipase | Amylase                          |

|                             |                    |
|-----------------------------|--------------------|
| Lipase                      | Protease           |
| Amylase + Lipase            | Protease           |
| Protease + Lipase           | Protease           |
| Amylase + Protease + Lipase | Protease           |
| Lipase                      | Amylase + Protease |
| Amylase + Lipase            | Amylase + Protease |
| Protease + Lipase           | Amylase + Protease |
| Amylase + Protease + Lipase | Amylase + Protease |

Farb- und Duftstoffe können den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln sowohl im Basisformkörper als auch in der Region zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der entstehenden Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cycloclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, kann es (oder Teile davon) mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den Mitteln zu behandelnden Substraten wie Textilien, Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

Die vorstehend beschriebenen Inhaltsstoffe können selbstverständlich auch in die Muldenfüllung eingearbeitet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der in den Basisformkörper eingepreßte Teil mindestens einen Aktivstoff aus der Gruppe der Enzyme, Tenside, soil-release-Polymere, Desintegrationshilfsmittel, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Silberschutzmittel und Mischungen hieraus, enthält.

Durch die Aufteilung der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in Basisformkörper und eingepreßte Muldenfüllung(en) können Inhaltsstoffe voneinander getrennt werden, was entweder zu einer lagerstabilitätsverbessernden Trennung inkompatibler Inhaltsstoffe oder zu einer kontrollierten Freisetzung bestimmter Wirksubstanzen genutzt werden kann. In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern enthält der Basisformkörper oder der in den Basisformkörper eingepreßte Teil Bleichmittel, während der andere Teil Bleichaktivatoren enthält.

Weiter bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper oder der in den Basisformkörper eingepreßte Teil Bleichmittel enthält, während der andere Teil Enzyme enthält.

Auch eine Trennung von Bleichmittel und Korrosionsinhibitoren bzw. Silberschutzmitteln läßt sich erreichen. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, in denen der Basisformkörper oder der in den Basisformkörper eingepreßte Teil Bleichmittel enthält, während der andere Teil verformbare Masse Korrosionsschutzmittel enthält, sind ebenfalls bevorzugt.

Nicht zuletzt sind auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der Basisformkörper oder der in den Basisformkörper eingepreßte Teil Bleichmittel enthält, während der andere Teil Tenside, vorzugsweise nichtionische Tenside, unter besonderer Bevorzugung alkoxylierter Alkohole mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Alkylendioxeinheiten, enthält.

Besonders bevorzugt in den Muldenformkörper einzupressende teilchenförmige Zusammensetzungen sind solche, die Tenside enthalten, wobei es bevorzugt ist, diese Tenside in löseverzögerter Form bereitzustellen, um eine Freisetzung der eingepreßten Muldenfüllung erst im Klarspülgang zu erreichen. Hierzu haben sich insbesondere Klarspülerpartikel bewährt, wie sie in der älteren deutschen Patentanmeldung DE 199 14.364.1 (Henkel KGaA) beschrieben werden. Solche besonders bevorzugt in die Mulde einzupressenden Partikel bestehen aus 30 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Trägermaterialien, 5 bis 40 Gew.-% einer oder mehrerer Hüllsubstanzen mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 30°C, 5 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Aktivstoffe sowie 0 bis 10 Gew.-% weiteren Wirk- und Hilfsstoffen. Auf die Offenbarung dieser Schrift wird ausdrücklich Bezug genommen. Dennoch werden die wichtigsten Inhaltsstoffe dieser bevorzugt in die Mulde einpreßbaren „Klarspülerpartikel“ nachfolgend beschrieben. Als Trägerstoffe a) kommen sämtliche bei Raumtemperatur festen Substanzen in Frage. Üblicherweise wird man dabei Stoffe auswählen, die im Reinigungsgang eine zusätzliche Wirkung entfalten, wobei sich Gerüststoffe besonders anbieten. In bevorzugten teilchenförmigen Klarspülern für die Muldenfüllung sind als Trägermaterialien Stoffe aus der Gruppe der wasserlöslichen Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe, vorzugsweise der Carbonate, Hydrogencarbonate, Sulfate, Phos-

phate und der bei Raumtemperatur festen organischen Oligocarbonsäuren in Mengen von 55 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise von 60 bis 80 Gew.-% und insbesondere von 65 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht, enthalten.

Die genannten bevorzugten Trägerstoffe wurden weiter oben bereits ausführlich beschrieben.

An die Hüllsubstanzen, die in den erfindungsgemäß bevorzugt als Muldenfüllung eingesetzten Klarspülerpartikeln eingesetzt werden, werden verschiedene Anforderungen gestellt, die zum einen das Schmelz- beziehungsweise Erstarrungsverhalten, zum anderen jedoch auch die Materialeigenschaften der Umhüllung im erstarrten Zustand, d.h. im Klarspülerpartikel betreffen. Da die Klarspülerpartikel bei Transport oder Lagerung dauerhaft gegen Umgebungseinflüsse geschützt sein sollen, muß die Hüllsubstanz eine hohe Stabilität gegenüber beispielsweise bei Verpackung oder Transport auftretenden Stoßbelastungen aufweisen. Die Hüllsubstanz sollte also entweder zumindest teilweise elastische oder zumindest plastische Eigenschaften aufweisen, um auf eine auftretende Stoßbelastung durch elastische oder plastische Verformung zu reagieren und nicht zu zerbrechen. Die Hüllsubstanz sollte einen Schmelzbereich (Erstarrungsbereich) in einem solchen Temperaturbereich aufweisen, bei dem die zu umhüllenden Aktivstoffe keiner zu hohen thermischen Belastung ausgesetzt werden. Andererseits muß der Schmelzbereich jedoch ausreichend hoch sein, um bei zumindest leicht erhöhter Temperatur noch einen wirksamen Schutz für die eingeschlossenen Aktivstoffe zu bieten. Erfindungsgemäß weisen die Hüllsubstanzen einen Schmelzpunkt über 30°C auf.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Hüllsubstanz keinen scharf definierten Schmelzpunkt zeigt, wie er üblicherweise bei reinen, kristallinen Substanzen auftritt, sondern einen unter Umständen mehrere Grad Celsius umfassenden Schmelzbereich aufweist.

Die Hüllsubstanz weist vorzugsweise einen Schmelzbereich auf, der zwischen etwa 45°C und etwa 75°C liegt. Das heißt im vorliegenden Fall, daß der Schmelzbereich innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls auftritt und bezeichnet nicht die Breite des

Schmelzbereichs. Vorzugsweise beträgt die Breite des Schmelzbereichs wenigstens 1°C, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3°C.

Die oben genannten Eigenschaften werden in der Regel von sogenannten Wachsen erfüllt. Unter "Wachsen" wird eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe verstanden, die in der Regel über 40°C ohne Zersetzung schmelzen und schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Sie weisen eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit auf.

Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in drei Gruppen ein, die natürlichen Wachse, chemisch modifizierte Wachse und die synthetischen Wachse.

Zu den natürlichen Wachsen zählen beispielsweise pflanzliche Wachse wie Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, oder Montanwachs, tierische Wachse wie Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), oder Bürzelfett, Mineralwachse wie Ceresin oder Ozokerit (Erdwachs), oder petrochemische Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachse oder Mikrowachse.

Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen beispielsweise Hartwachse wie Montanesterwachse, Sassolwachse oder hydrierte Jojobawachse.

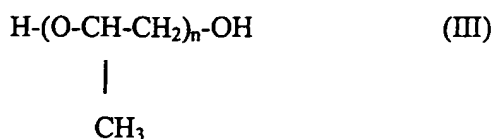
Unter synthetischen Wachsen werden in der Regel Polyalkylenwachse oder Polyalkylenglycolwachse verstanden. Als Hüllmaterialien einsetzbar sind auch Verbindungen aus anderen Stoffklassen, die die genannten Erfordernisse hinsichtlich des Erweichungspunktes erfüllen. Als geeignete synthetische Verbindungen haben sich beispielsweise höhere Ester der Phthalsäure, insbesondere Dicyclohexylphthalat, das kommerziell unter dem Namen Unimoll® 66 (Bayer AG) erhältlich ist, erwiesen. Geeignet sind auch synthetisch hergestellte Wachse aus niederen Carbonsäuren und Fettalkoholen, beispielsweise Dimyristyl Tartrat, das unter dem Namen Cosmacol® ETLP (Condea) erhältlich ist. Umgekehrt sind auch synthetische oder teilsynthetische Ester aus niederen Alkoholen mit Fettsäuren aus nativen Quellen einsetzbar. In diese Stoffklasse fällt beispielsweise das Tegin® 90 (Goldschmidt), ein

Glycerinmonostearat-palmitat. Auch Schellack, beispielsweise Schellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH) ist erfindungsgemäß als Hüllmaterial einsetzbar.

Ebenfalls zu den Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise die sogenannten Wachsalkohole gerechnet. Wachsalkohole sind höhermolekulare, wasserunlösliche Fettalkohole mit in der Regel etwa 22 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Wachsalkohole kommen beispielsweise in Form von Wachsestern höhermolekularer Fettsäuren (Wachssäuren) als Hauptbestandteil vieler natürlicher Wachse vor. Beispiele für Wachsalkohole sind Lignocerylalkohol (1-Tetracosanol), Cetylalkohol, Myristylalkohol oder Melissylalkohol. Die Umhüllung der erfindungsgemäß umhüllten Feststoffpartikel kann gegebenenfalls auch Wollwachsalkohole enthalten, worunter man Triterpenoid- und Steroidalkohole, beispielsweise Lanolin, versteht, das beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Argowax® (Pamentier & Co) erhältlich ist. Ebenfalls zumindest anteilig als Bestandteil der Umhüllung einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fettsäureglycerinester oder Fettsäurealkanolamide aber gegebenenfalls auch wasserunlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylenglycolverbindungen.

Besonders bevorzugte Hüllsubstanzen in den in die Mulde einzupressenden Klarspülerpartikeln sind solche aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) enthält, wobei Polyethylenglycole mit Molmassen zwischen 1500 und 36.000 bevorzugt, solche mit Molmassen von 2000 bis 6000 besonders bevorzugt und solche mit Molmassen von 3000 bis 5000 insbesondere bevorzugt sind.

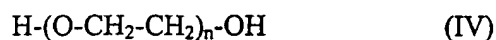
Hierbei sind Klarspülerpartikel besonders bevorzugt, die als einzige Hüllsubstanz Propylenglycole (PPG) und/oder Polyethylenglycole (PEG) enthalten. Erfindungsgemäß einsetzbare Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel III





genügen, wobei n Werte zwischen 10 und 2000 annehmen kann. Bevorzugte PPG weisen Molmassen zwischen 1000 und 10.000, entsprechend Werten von n zwischen 17 und ca. 170, auf.

Erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbare Polyethylenglycole (Kurzzeichen PEG) sind dabei Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel IV



genügen, wobei n Werte zwischen 20 und ca. 1000 annehmen kann. Die vorstehend genannten bevorzugten Molekulargewichtsbereiche entsprechen dabei bevorzugten Bereichen des Wertes n in Formel IV von ca. 30 bis ca. 820 (genau: von 34 bis 818), besonders bevorzugt von ca. 40 bis ca. 150 (genau: von 45 bis 136) und insbesondere von ca. 70 bis ca. 120 (genau: von 68 bis 113).

Bevorzugt enthält die in den erfindungsgemäßen Klarspülerpartikeln enthaltene Hüllsubstanz im überwiegenden Anteil Paraffinwachs. Das heißt, daß wenigstens 50 Gew.-% der insgesamt enthaltenen Hüllsubstanzen, vorzugsweise mehr, aus Paraffinwachs bestehen. Besonders geeignet sind Paraffinwachsgehalte (bezogen auf Gesamt-Hüllsubstanz) von etwa 60 Gew.-%, etwa 70 Gew.-% oder etwa 80 Gew.-%, wobei noch höhere Anteile von beispielsweise mehr als 90 Gew.-% besonders bevorzugt sind. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung besteht die Gesamtmenge der eingesetzten Hüllsubstanz ausschließlich aus Paraffinwachs.

Paraffinwachse weisen gegenüber den anderen genannten, natürlichen Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung den Vorteil auf, daß in einer alkalischen Reinigungsmittelumgebung keine Hydrolyse der Wachse stattfindet (wie sie beispielsweise bei den Wachsestern zu erwarten ist), da Paraffinwachs keine hydrolisierbaren Gruppen enthält.

Paraffinwachse bestehen hauptsächlich aus Alkanen, sowie niedrigen Anteilen an Iso- und Cycloalkanen. Das erfindungsgemäß einzusetzende Paraffin weist bevorzugt im wesentlichen

keine Bestandteile mit einem Schmelzpunkt von mehr als 70°C, besonders bevorzugt von mehr als 60°C auf. Anteile hochschmelzender Alkane im Paraffin können bei Unterschreitung dieser Schmelztemperatur in der Reinigungsmittelflotte nicht erwünschte Wachsrückstände auf den zu reinigenden Oberflächen oder dem zu reinigenden Gut hinterlassen. Solche Wachsrückstände führen in der Regel zu einem unschönen Aussehen der gereinigten Oberfläche und sollten daher vermieden werden.

Bevorzugt in die Mulde einpreßbare teilchenförmige Klarspüler enthalten als Hüllsubstanz mindestens ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 60°C.

Vorzugsweise ist der Gehalt des eingesetzten Paraffinwachses an bei Umgebungstemperatur (in der Regel etwa 10 bis etwa 30°C) festen Alkanen, Isoalkanen und Cycloalkanen möglichst hoch. Je mehr feste Wachsbestandteile in einem Wachs bei Raumtemperatur vorhanden sind, desto brauchbarer ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Mit zunehmenden Anteil an festen Wachsbestandteilen steigt die Belastbarkeit der Klarspülerpartikel gegenüber Stößen oder Reibung an anderen Oberflächen an, was zu einem länger anhaltenden Schutz der Partikel Aktivstoffe führt. Hohe Anteile an Ölen oder flüssigen Wachsbestandteilen können zu einer Schwächung der Partikel führen, wodurch Poren geöffnet werden und die Aktivstoffe den Eingangs genannten Umgebungseinflüssen ausgesetzt werden.

Die Hüllsubstanz kann neben Paraffin als Hauptbestandteil noch eine oder mehrere der oben genannten Wachse oder wachsartigen Substanzen enthalten. Grundsätzlich sollte das die Hüllsubstanz bildende Gemisch so beschaffen sein, daß die Klarspülerpartikel wenigstens weitgehend wasserunlöslich sind. Die Löslichkeit in Wasser sollte bei einer Temperatur von etwa 30°C etwa 10 mg/l nicht übersteigen und vorzugsweise unterhalb 5 mg/l liegen.

In jedem Fall sollte die Umhüllung jedoch eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit, auch in Wasser mit erhöhter Temperatur, aufweisen, um eine temperaturunabhängige Freisetzung der Aktivsubstanzen möglichst weitgehend zu vermeiden.

Das vorstehend beschriebene Prinzip dient der verzögerten Freisetzung von Inhaltsstoffen zu einem bestimmten Zeitpunkt im Reinigungsgang und läßt sich besonders vorteilhaft

anwenden, wenn im Hauptspülgang mit niedrigerer Temperatur (beispielsweise 55 °C) gespült wird, so daß die Aktivsubstanz aus den Klarspülerpartikeln erst im Klarspülgang bei höheren Temperaturen (ca. 70 °C) freigesetzt wird.

Bevorzugte erfindungsgemäß in die Mulde einpreßbare teilchenförmige Klarspüler sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hüllsubstanz ein oder mehrere Stoffe mit einem Schmelzbereich von 40°C bis 75 °C in Mengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht, enthalten.

#### Aktivstoff(e):

Die in die erfindungsgemäß in die Mulde einzupressenden Klarspülerpartikeln enthaltenen Aktivstoffe können bei der Verarbeitungstemperatur (d.h. bei der Temperatur, bei der die Partikel hergestellt werden) sowohl in fester als auch in flüssiger Form vorliegen.

Die in den Klarspülerpartikeln enthaltenen Aktivstoffe erfüllen bestimmte Aufgaben. Durch die Trennung bestimmter Substanzen oder durch die zeitlich beschleunigte oder verzögerte Freisetzung zusätzlicher Substanzen kann dadurch die Reinigungsleistung verbessert werden. Aktivstoffe, die bevorzugt in die Klarspülerpartikel eingearbeitet werden, sind daher solche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, die entscheidend am Wasch- bzw. Reinigungsprozeß beteiligt sind.

In bevorzugt in die Mulde einzuarbeitenden Klarspülerpartikeln sind daher als Aktivstoff ein oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Tenside, Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivator, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder und/oder Duftstoffe in Mengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht, enthalten.

Durch das Einarbeiten von Tensiden in aufgeschmolzenes Hüllmaterial läßt sich eine Schmelzsuspension bzw. -emulsion herstellen, welche im fertigen Klarspülerpartikel bzw. im fertig verpreßten erfindungsgemäßen Formkörper, zu einem vorherbestimmbaren Zeit-

punkt zusätzliche waschaktive Substanz bereitstellt. Beispielsweise lassen sich auf diese Weise einpreßbare Klarspülerpartikel für das maschinelle Geschirrspülen herstellen, die das zusätzliche Tensid aus dem erfindungsgemäßen Formkörper erst bei Temperaturen freisetzen, welche haushaltsübliche Geschirrspülmaschinen erst im Klarspülgang erreichen. Auf diese Weise steht im Klarspülgang zusätzlich Tensid zur Verfügung, welches das Abfließen des Wassers beschleunigt und so Flecken am Spülgut wirkungsvoll verhindert. Bei geeigneter Menge an erstarrter Schmelzsuspension bzw. -emulsion in den Klarspülerpartikeln kann so auf die Verwendung heute üblicher zusätzlicher Klarspülmittel verzichtet werden.

In bevorzugt in die Mulde einpreßbaren Klarspülerpartikeln ist/sind daher der bzw. die Aktivstoff(e) ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen Tenside, insbesondere der alkoxylierten Alkohole. Diese Substanzen wurden bereits ausführlich beschrieben.

Eine weitere Klasse von Aktivsubstanzen, die sich mit besonderem Vorteil in die erfindungsgemäß einpreßbaren Klarspülerpartikel einarbeiten lassen, sind Bleichmittel. Hierbei können Partikel hergestellt und in die Mulde eingepreßt werden, die das Bleichmittel erst beim Erreichen bestimmter Temperaturen freisetzen, beispielsweise fertig konfektionierte Reinigungsmittel, die im Vorspülgang enzymatisch reinigen und erst im Hauptspülgang das Bleichmittel freisetzen. Auch sind Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen so herstellbar, daß im Klarspülgang zusätzliches Bleichmittel freigesetzt werden und so schwierige Flecken, beispielsweise Teeflecken wirkungsvoller entfernen.

In bevorzugt in die Mulde eingepreßten teilchenförmigen Klarspülerpartikeln ist/sind daher der bzw. die Aktivstoff(e) ausgewählt aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel. Auch diese Substanzen wurden bereits ausführlich beschrieben.

Eine weitere Klasse von Verbindungen, die bevorzugt als Aktivsubstanzen in den erfindungsgemäß eingepreßten Klarspülerpartikeln eingesetzt werden können, sind die Bleichaktivatoren. Auch die wichtigen Vertreter aus dieser Stoffgruppe wurden bereits beschrieben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt in die Mulde eingepreßte Klarspü-

lerpartikel enthalten als Aktivsubstanz Bleichaktivatoren, insbesondere aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenhendi-amin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA).

Eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht das Einpressen enzymhaltiger Klarspülerpartikel in die Mulde vor. Solche Klarspülerpartikel enthalten als Aktivstoff(e) Enzyme, welche weiter oben ausführlich beschrieben wurden. Besonders bevorzugt sind hierbei als teilchenförmige, in die Mulde einzupressende Partikel solche, die 40 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 97,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-% und insbesondere 70 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer Hüllsubstanz(en), die einen Schmelzpunkt oberhalb von 30°C aufweist/aufweisen, 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 25 Gew.-% einer oder mehreren in der/den Hüllsubstanz(en) dispergierten flüssigen Enzymzubereitung(en) sowie 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0 bis 5 Gew.-% sowie optional weitere Trägermaterialien, Hilfs- und/oder Wirkstoffe enthalten. Die Hüllsubstanzen sind hierbei bevorzugt Polyethylenglycole und/oder Polypropylenglycole, als Aktivsubstanzen haben sich flüssige Enzymzubereitungen bewährt. Solche Flüssigenzymkonzentrate beruhen entweder homogen auf einer Basis Propylenglykol/Wasser oder heterogen als Slurry, oder sie liegen in mikroverkapselter Struktur vor. Bevorzugte Flüssigproteasen sind z.B. Savinase® L, Durazym® L, Esperase® L, und Everlase® der Fa. Novo Nordisk, Optimase® L, Purafect® L, Purafect® OX L, Properase® L der Fa. Genencor International, und BLAP® L der Fa. Biozym Ges.m.b.H.. Bevorzugte Amylasen sind Termamyl® L, Duramyl® L, und BAN® der Fa. Novo Nordisk, Maxamyl® WL und Purafect® HPAm L der Fa. Genencor International. Bevorzugte Lipasen sind Lipolase® L, Lipolase® ultra L und Lipoprime® L der Fa. Novo Nordisk und Lipomax® L der Fa. Genencor International.

Als Slurries oder mikroverkapselte Flüssigprodukte können z.B. Produkte wie die mit SL bzw. LCC bezeichneten Produkte der Fa. Novo Nordisk eingesetzt werden. Die genannten handelsüblichen Flüssigenzymzubereitungen enthalten beispielsweise 20 bis 90 Gew.-%

Propylenglycol bzw. Gemische aus Propylenglycol und Wasser. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt in die Mulde einpreßbare Enzympartikel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere Flüssig-Amylase-Zubereitungen und/oder eine oder mehrere Flüssig-Protease-Zubereitungen enthalten.

Als Aktivsubstanzen lassen sich auch Duftstoffe in die erfindungsgemäß einzupressenden Klarspülerpartikel einarbeiten. Sämtliche weiter oben ausführlich beschriebenen Duftstoffe können dabei als Aktivsubstanz verwendet werden. Bei Einarbeitung von Duftstoffen in die Klarspülerpartikel resultieren Reinigungsmittel, die das gesamte oder einen Teil des Parfüms zeitverzögert freisetzen. Auf diese Weise sind erfindungsgemäß beispielsweise Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen herstellbar, bei denen der Verbraucher auch nach beendeter Geschirreinigung beim Öffnen der Maschine die Parfümnote erlebt. Auf diese Weise kann der unerwünschte "Alkaligeruch", der vielen maschinellen Geschirrspülmitteln anhaftet, beseitigt werden.

Auch Korrosionsinhibitoren lassen sich als Aktivstoff in die Klarspülerpartikel einbringen, wobei auf die dem Fachmann geläufigen Substanzen zurückgegriffen werden kann. Als Belagsinhibitor hat sich beispielsweise eine Kombination aus Enzym (z.B. Lipase) und Kalkseifendispergiermittel bewährt.

#### Hilfsstoffe:

Bei außergewöhnlich niedrigen Temperaturen, beispielsweise bei Temperaturen unter 0°C, kann der Klarspülerpartikel bei Stoßbelastung oder Reibung oder beim Einpressen in die Mulde zerbrechen. Um die Stabilität bei solch niedrigen Temperaturen zu verbessern, können den Hüllsubstanzen gegebenenfalls Additive zugemischt werden. Geeignete Additive müssen sich vollständig mit dem geschmolzenen Wachs vermischen lassen, dürfen den Schmelzbereich der Hüllsubstanzen nicht signifikant ändern, müssen die Elastizität der Umhüllung bei tiefen Temperaturen verbessern, dürfen die Durchlässigkeit der Umhüllung gegenüber Wasser oder Feuchtigkeit im allgemeinen nicht erhöhen und dürfen die Viskosität der Schmelze des Hüllmaterials nicht soweit erhöhen, daß eine Verarbeitung erschwert oder gar unmöglich wird. Geeignete Additive, welche die Sprödigkeit einer im wesentlichen aus Paraffin bestehenden Umhüllung bei tiefen Temperaturen herabsetzen, sind beispielsweise

EVA-Copolymere, hydrierte Harzsäuremethylester, Polyethylen oder Copolymere aus Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Ein weiteres zweckmäßiges Additiv bei der Verwendung von Paraffin als Umhüllung ist der Zusatz einer geringen Menge eines Tensids, beispielsweise eines C<sub>12-18</sub>-Fettalkoholsulfats. Dieser Zusatz bewirkt eine bessere Benetzung des einzubettenden Materials durch die Umhüllung. Vorteilhaft ist ein Zusatz des Additivs in einer Menge von etwa < 5 Gew.-%, bevorzugt < etwa 2 Gew.-%, bezogen auf die Hüllsubstanz. Der Zusatz eines Additivs kann in vielen Fällen dazu führen, daß auch Aktivsubstanzen umhüllt werden können, die ohne Additivzusatz in der Regel nach dem Schmelzen des Umhüllungsmaterials einen zähen, plastischen Körper aus Paraffin und teilgelöster Aktivsubstanz bilden.

Es kann auch von Vorteil sein, der Hüllsubstanz weitere Additive hinzuzufügen, um beispielsweise ein frühzeitiges Absetzen der Aktivstoffe zu verhindern. Dies ist insbesondere bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel ohne Trägerstoffe anzuraten. Die hierzu einsetzbaren Antiabsetzmittel, die auch als Schwebemittel bezeichnet werden, sind aus dem Stand der Technik, beispielsweise aus der Lack- und Druckfarbenherstellung, bekannt. Um beim Übergang vom plastischen Erstarrungsbereich zum Feststoff Sedimentationserscheinungen und Konzentrationsgefälle der zu umhüllenden Substanzen zu vermeiden, bieten sich beispielsweise grenzflächenaktive Substanzen, in Lösungsmitteln dispergierte Wachse, Montmorillonite, organisch modifizierte Bentonite, (hydrierte) Ricinusölderivate, Sojalecithin, Ethylcellulose, niedermolekulare Polyamide, Metallstearate, Calciumseifen oder hydrophobierte Kieselsäuren an. Weitere Stoffe, die die genannten Effekte bewirken, stammen aus den Gruppen der Antiausschwimmittel und der Thixotropiermittel und können chemisch als Silikonöle (Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, Polyether-modifizierte Methylalkylpolysiloxane), oligomere Titanate und Silane, Polyamine, Salze aus langkettigen Polyaminen und Polycarbonsäuren, Amin/Amid-funktionelle Polyester bzw. Amin/Amid-funktionelle Polyacrylate bezeichnet werden.

Zusatzmittel aus den genannten Stoffklassen sind kommerziell in ausgesprochener Vielfalt erhältlich. Handelsprodukte, die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens vorteilhaft

als Additiv zugesetzt werden können, sind beispielsweise Aerosil® 200 (pyrogene Kieselsäure, Degussa), Bentone® SD-1, SD-2, 34, 52 und 57 (Bentonit, Rheox), Bentone® SD-3, 27 und 38 (Hectorit, Rheox), Tixogel® EZ 100 oder VP-A (organisch modifizierter Smectit, Südchemie), Tixogel® VG, VP und VZ (mit QAV beladener Montmorillonit, Südchemie), Disperbyk® 161 (Blockcopolymer, Byk-Chemie), Borchigen® ND (sulfogruppenfreier Ionenaustauscher, Borchers), Ser-Ad® FA 601 (Servo), Solsperse® (aromatisches Ethoxylat, ICI), Surfynol®-Typen (Air Products), Tamol®- und Triton®-Typen (Rohm&Haas), Texaphor® 963, 3241 und 3250 (Polymere, Henkel), Rilanit®-Typen (Henkel), Thixcin® E und R (Ricinusöl-Derivate, Rheox), Thixatrol® ST und GST (Ricinusöl-Derivate, Rheox), Thixatrol® SR, SR 100, TSR und TSR 100 (Polyamid-Polymere, Rheox), Thixatrol® 289 (Polyetsre-Polymer, Rheox) sowie die unterschiedlichen M-P-A®-Typen X, 60-X, 1078-X, 2000-X und 60-MS (organische Verbindungen, Rheox).

Die genannten Hilfsmittel können in den erfindungsgemäß einzupressenden Klarspülerpartikeln je nach Umhüllungsmaterial und Aktivsubstanz in variierenden Mengen eingesetzt werden. Übliche Einsatzkonzentrationen für die vorstehend genannten Antiabsetz-, Antiausschwimm-, Thioxotropier- und Dispergiermittel liegen im Bereich von 0,5 bis 8,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1,0 und 5,0 Gew.-%, und besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Hüllsubstanz und Aktivstoffen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt in die Mulde einzupressende teilchenförmige Klarspüler enthalten weitere Hilfsstoffe aus der Gruppe der Antiabsetzmittel, Schwebemittel, Antiausschwimmittel, Thixotropiermittel und Dispergierhilfsmittel in Mengen von 0,5 bis 9 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 7,5 Gew.-%, und besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht.

Insbesondere bei der Herstellung von Schmelzsuspensionen bzw. -emulsionen, die Aktivstoffe enthalten, welche bei der Verarbeitungstemperatur flüssig sind, ist der Einsatz spezieller Emulgatoren vorteilhaft. Es hat sich gezeigt, daß insbesondere Emulgatoren aus der Gruppe der Fettalkohole, Fettsäuren, Polyglycerinester und der Polyoxyalkylensiloxane



äußerst gut geeignet sind. Weitere Einzelheiten zur Herstellung der erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel folgen weiter unten.

Unter Fettalkoholen werden dabei die aus nativen Fetten bzw. Ölen über die entsprechenden Fettsäuren (siehe unten) erhältlichen Alkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen verstanden. Diese Alkohole können je nach der Herkunft des Fetts bzw. Öls, aus dem sie gewonnen werden, in der Alkylkette substituiert oder stellenweise ungesättigt sein.

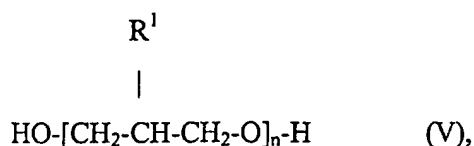
Als Emulgatoren werden in den erfindungsgemäßen Klarspülerpartikeln daher bevorzugt C<sub>6</sub>-<sub>22</sub>-Fettalkohole, vorzugsweise C<sub>8-22</sub>-Fettalkohole und insbesondere C<sub>12-18</sub>-Fettalkohole unter besonderer Bevorzugung der C<sub>16-18</sub>-Fettalkohole, eingesetzt.

Als Emulgatoren können auch sämtliche aus pflanzlichen oder tierischen Ölen und Fetten gewonnenen Fettsäuren verwendet werden. Die Fettsäuren können unabhängig von ihrem Aggregatzustand gesättigt oder ein- bis mehrfach ungesättigt sein. Auch bei den ungesättigten Fettsäuren sind die bei Raumtemperatur festen Spezies gegenüber den flüssigen bzw. pastösen bevorzugt. Selbstverständlich können nicht nur "reine" Fettsäuren eingesetzt werden, sondern auch die bei der Spaltung aus Fetten und Ölen gewonnenen technischen Fettsäuregemische, wobei diese Gemische aus ökonomischer Sicht wiederum deutlich bevorzugt sind.

So lassen sich als Emulgatoren im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise einzelne Spezies oder Gemische folgender Säuren einsetzen: Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Octadecan-12-olsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, 10-Undecensäure, Petroselininsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Ricinolsäure, Linolaidinsäure,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Eläosterainsäure, Gadoleinsäure, Erucasäure, Brassidinsäure. Selbstverständlich sind auch die Fettsäuren mit ungerader Anzahl von C-Atomen einsetzbar, beispielsweise Undecensäure, Tridecensäure, Pentadecensäure, Heptadecensäure, Nonadecensäure, Heneicosäure, Tricosäure, Pentacosäure, Heptacosäure.

In bevorzugten Klarspülerpartikeln werden als Emulgator(en) C<sub>6-22</sub>-Fettsäuren, vorzugsweise C<sub>8-22</sub>-Fettsäuren und insbesondere C<sub>12-18</sub>-Fettsäuren unter besonderer Bevorzugung der C<sub>16-18</sub>-Fettsäuren, eingesetzt.

Besonders bevorzugte Emulgatoren sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polyglycerinester, insbesondere Ester von Fettsäuren mit Polyglycerinen. Diese bevorzugten Polyglycerinester lassen sich durch die allgemeine Formel V beschreiben

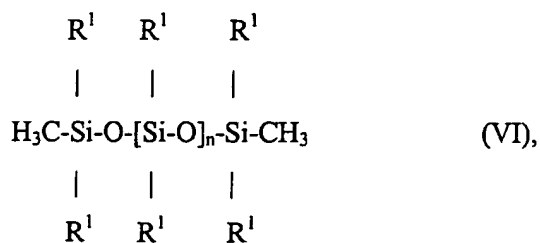


in der R<sup>1</sup> in jeder Glycerineinheit unabhängig voneinander für H oder einen Fettacylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, und n für eine Zahl zwischen 2 und 15, vorzugsweise zwischen 3 und 10, steht.

Diese Polyglycerinester sind insbesondere mit den Polymerisationsgraden n = 2, 3, 4, 6 und 10 bekannt und kommerziell verfügbar. Da Stoffe der genannten Art auch in kosmetischen Formulierungen weite Verbreitung finden, sind etliche dieser Substanzen auch in der INCI-Nomenklatur klassifiziert (CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5<sup>th</sup> Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997). Dieses kosmetische Standardwerk beinhaltet beispielsweise Informationen zu den Stichworten POLYGLYCERYL-3-BEESWAX, POLYGLYCERYL-3-CETYL ETHER, POLYGLYCERYL-4-COCOATE, POLYGLYCERYL-10-DECALINOLEATE, POLYGLYCERYL-10-DECAOLEATE, POLYGLYCERYL-10-DECASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-3-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-2-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-3-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-6-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-10-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-3-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-6-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-10-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-10-HEPTAOLEATE, POLYGLYCERYL-12-HYDROXYSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-HEPTASTEARATE, POLYGLYCERYL-6-HEXAOLEATE, POLYGLYCERYL-2-

ISOSTEARATE, POLY-GLYCERYL-4-ISOSTEARATE, POLY-GLYCERYL-6-ISOSTEARATE, POLY-GLYCERYL-10-LAURATE, POLY-GLYCERYLMETHACRYLATE, POLYGLYCERYL-10-MYRISTATE, POLYGLYCERYL-2-OLEATE, POLYGLYCERYL-3-OLEATE, POLYGLYCERYL-4-OLEATE, POLYGLYCERYL-6-OLEATE, POLYGLYCERYL-8-OLEATE, POLYGLYCERYL-10-OLEATE, POLYGLYCERYL-6-PENTAOLEATE, POLYGLYCERYL-10-PENTAOLEATE, POLYGLYCERYL-6-PENTASTEARATE, POLYGLYCERYL-10-PENTASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-SESQUIIOSOSTEARATE, POLYGLYCERYL-2-SESQUIOLEATE, POLYGLYCERYL-2-STEARATE, POLYGLYCERYL-3-STEARATE, POLYGLYCERYL-4-STEARATE, POLYGLYCERYL-8-STEARATE, POLYGLYCERYL-10-STEARATE, POLYGLYCERYL-2-TETRAISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-TETRAOLEATE, POLYGLYCERYL-2-TETRASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-TRIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-TRIOLEATE, POLYGLYCERYL-6-TRISTEARATE. Die kommerziell erhältlichen Produkte unterschiedlicher Hersteller, die im genannten Werk unter den vorstehend genannten Stichwörtern klassifiziert sind, lassen sich im erfindungsgemäßen Verfahrensschritt b) vorteilhaft als Emulgatoren einsetzen.

Eine weitere Gruppe von Emulgatoren, die in den erfindungsgemäßen Klarspülerpartikeln Verwendung finden können, sind substituierte Silicone, die mit Ethylen- bzw. Propylenoxid umgesetzte Seitenketten tragen. Solche Polyoxyalkylensiloxane können durch die allgemeine Formel VI beschrieben werden



in der jeder Rest  $\text{R}^1$  unabhängig voneinander für  $-\text{CH}_3$  oder eine Polyoxyethylen- bzw. -propylengruppe  $-\text{[CH(R}^2\text{)-CH}_2\text{-O]}_x\text{-H}$ -Gruppe,  $\text{R}^2$  für  $-\text{H}$  oder  $-\text{CH}_3$ ,  $x$  für eine Zahl

zwischen 1 und 100, vorzugsweise zwischen 2 und 20 und insbesondere unter 10, steht und n den Polymerisationsgrad des Silikons angibt.

Optional können die genannten Polyoxyalkylensiloxane auch an den freien OH-Gruppen der Polyoxyethylen- bzw. Polyoxypropylen-Seitenketten verethert oder verestert werden. Das unveretherte und unveresterte Polymer aus Dimethylsiloxan mit Polyoxyethylen und/oder Polyoxypropylen wird in der INCI-Nomenklatur als DIMETHICONE COPOLYOL bezeichnet und ist unter den Handelsnamen Abil® B (Goldschmidt), Alkasil® (Rhône-Poulenc), Silwet® (Union Carbide) oder Belsil® DMC 6031 kommerziell verfügbar.

Das mit Essigsäure veresterte DIMETHICONE COPOLYOL ACETATE (beispielsweise Belsil® DMC 6032, -33 und -35, Wacker) und der DIMETHICONE COPOLYOL BUTYL ETHER (bsp KF352A, Shin Etsu) sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls als Emulgatoren einsetzbar.

Bei den Emulgatoren gilt wie bereits bei den Umhüllungsmaterialien und den zu umhüllenden Substanzen, daß sie über einen breit variierenden Bereich eingesetzt werden können. Üblicherweise machen Emulgatoren der genannten Art 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% des Gewichts der Summe aus Hüllmaterialien und Aktivstoffen aus.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt in die Mulde einzupressende teilchenförmige Klarspüler enthalten zusätzlich Emulgatoren aus der Gruppe der Fettalkohole, Fettsäuren, Polyglycerinester und/oder Polyoxyalkylensiloxane in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 3,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 2 Gew.-% und insbesondere von 0,75 bis 1,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht.

Der in die Mulde des Basisformkörpers einzupressende Teil kann als teilchenförmige Zusammensetzung in die Mulde gegeben und dort durch das Einpressen in einen kompakten Bestandteil des Formkörpers überführt werden. Dabei können solche teilchenförmigen Zusammensetzungen sowohl hinsichtlich ihrer Partikelgröße, als auch hinsichtlich ihres Schüttgewichts und ihrer Genese, d.h. des zu ihrer Herstellung benutzten Verfahrens, frei

gewählt werden. Insbesondere können also Stäube, Pulver, Granulate, Extrudate, Preßagglomerate, Kompaktate, Schuppen, Flocken, usw. als Partikel in die Mulde eingepreßt werden, wo sie den verpreßten Teil b) der erfindungsgemäßen Formkörper bilden.

Beim Einsatz schmelzbarer Substanzen als Inhaltsstoff des verpreßten Teils b) können partikelförmige Zubereitungen, die in die Mulde eingepreßt werden, auch durch andere Verfahren hergestellt werden, was im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt ist. Hierzu bieten sich insbesondere das Verprillen, das Pastillieren oder das Verschuppen an.

Das erfindungsgemäß bevorzugt zur Herstellung verpreßbarer Partikel einzusetzende Verfahren, das kurz als Prillen bezeichnet wird, umfaßt die Herstellung körniger Körper aus schmelzbaren Stoffen, wobei die Schmelze aus den jeweiligen Inhaltsstoffen an der Spitze eines Turmes in definierter Tröpfchengröße eingesprüht wird, im freien Fall erstarrt und die Prills am Boden des Turmes als Granulat anfallen.

Als Kaltgasstrom können ganz allgemein sämtliche Gase eingesetzt werden, wobei die Temperatur des Gases unter der Schmelztemperatur der Schmelze liegt. Um lange Fallstrecken zu vermeiden, wird oft mit abgekühlten Gasen gearbeitet, beispielsweise mit tiefgekühlter Luft oder gar mit flüssigem Stickstoff, der in die Sprühtürme eingedüst wird.

Die Korngröße der entstehenden Prills kann über die Wahl der Tröpfchengröße variiert werden, wobei technisch einfach realisierbare Partikelgrößen im Bereich von 0,5 bis 2 mm, vorzugsweise um 1 mm, liegen.

Ein Alternativverfahren zur Verprillung besteht in der Pastillierung. Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher als Teilschritt ein Verfahren zur Herstellung pastillierter Reinigungsmittelkomponenten, vor, bei dem man eine Schmelze auf gekühlte Pastillierteller dosiert.

Das Pastillieren umfaßt die Dosierung der Schmelze aus den jeweiligen Inhaltsstoffen auf ein (gekühltes) Band oder rotierende, geneigte Teller, die eine Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur der Schmelze aufweisen und vorzugsweise unter Raumtemperatur ab-

gekühlt werden. Auch hier können Verfahrensvarianten durchgeführt werden, bei denen die Pastillierteller tiefgekühlt sind. Hierbei müssen allerdings Maßnahmen gegen das Aufkondensieren von Luftfeuchtigkeit getroffen werden.

Die Pastillierung liefert größere Partikel, die bei technisch üblichen Verfahren Größen zwischen 2 und 10 mm, vorzugsweise zwischen 3 und 6 mm aufweisen.

Als noch kostengünstigere Variante zur Herstellung partikelförmiger Reinigungsmittelkomponenten der genannten Zusammensetzung aus Schmelzen bietet sich der Einsatz von Kühlwalzen an. Ein weiterer Teilschritt der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Reinigungsmittelkomponenten, bei dem man eine Schmelze auf eine Kühlwalze aufträgt oder aufsprüht, die erstarrte Schmelze abschabt und falls erforderlich zerkleinert. Der Einsatz von Kühlwalzen ermöglicht eine problemlose Einstellung des gewünschten Partikelgrößenbereichs, der bei diesem Verfahren auch unterhalb 1 mm, beispielsweise bei 200 bis 700 µm, liegen kann.

Selbstverständlich ist es erfindungsgemäß auch möglich, die partikelförmigen Zusammensetzungen vor dem Einpressen in die Mulde zu einem separaten „Kernformkörper“ zu verpressen. Dieser „Kernformkörper“ läßt sich dann als „großer, einzelner Partikel“ in die Mulde einlegen und einpressen. Dabei kann der Kernformkörper so hergestellt werden, daß er direkt in die Mulde einfügbar ist, seine Geometrie kann aber auch so gewählt werden, daß der endgültige Formschluß mit der Mulde erst durch den Einpreßvorgang erfolgt.

Insbesondere beim Einsatz schmelzbarer Substanzen im Formkörperteil b) ist die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper durch separate Herstellung (Verpressen) eines Basisformkörpers a) und eines Kernformkörpers b), der vorzugsweise aus Prills gepreßt wird, das Zusammenfügen und die Endverpressung beider Teile, bevorzugt. In bevorzugten Ausführungsformen dieser Verfahrensvariante ist der eingepreßte Formkörper mehrphasig.

Nicht nur eine vollständige Trennung der Inhaltsstoffe kann vorteilhaft sein, auch durch variierende Mengen einzelner Inhaltsstoffe in den unterschiedlichen Formkörperbereichen

lassen sich vorteilhafte Wirkungen erzielen. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Basisformkörper und der in den Basisformkörper eingepreßte Teil denselben Wirkstoff in unterschiedlichen Mengen enthalten, sind erfindungsgemäß bevorzugt. Als Beispiele für Inhaltsstoffe, bei denen die Aufteilung in die unterschiedlichen Regionen Vorteile aufweisen, sind Desintegrationshilfsmittel, Farb- und Duftstoffe, optische Aufheller, Polymere, Silberschutzmittel Tenside und Enzyme zu nennen. Der Begriff „unterschiedliche Mengen“ kennzeichnet dabei den Gehalt des einzelnen Formkörperbereichs an dem betreffenden Stoff, bezogen auf den Formkörperbereich, ist also eine Gew.-%-Angabe, die sich nicht auf die absoluten Mengen des Inhaltsstoffs bezieht.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% freies Wasser enthalten. Der Begriff „freies Wasser“ kennzeichnet den Wassergehalt der Mittel, der nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser gebunden ist. Dieser liegt in bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 1 Gew.-% und insbesondere sogar unter 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung. Wasser kann dementsprechend im wesentlichen nur in chemisch und/oder physikalisch gebundener Form bzw. als Bestandteil der als Feststoff vorliegenden Rohstoffe bzw. Compounds, aber nicht als Flüssigkeit, Lösung oder Dispersion in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern enthalten sein. Vorteilhafterweise weisen die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper insgesamt einen Wassergehalt von nicht mehr als 15 Gew.-% auf, wobei dieses Wasser also nicht in flüssiger freier Form, sondern chemisch und/oder physikalisch gebunden vorliegt, und es insbesondere bevorzugt ist, daß der Gehalt an nicht an Carbonaten und/oder an Silikaten gebundenem Wasser in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen nicht mehr als 10 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 7 Gew.-% beträgt. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können wasserhaltige Flüssigkeiten eingesetzt werden, sofern durch die Zugabe eines „inneren Trockenmittels“, beispielsweise einer hydratisierbaren

Substanz in nicht-hydratisierter Form, der Gehalt an freiem Wasser unter dem genannten Grenzwert gehalten wird.

Der ein den Basisformkörper eingepreßte Teil ist bereits durch die Anwendung des Preßdrucks im Herstellungsvorgang haftfest mit der Oberfläche des Basisformkörpers verbunden. Um eine weitere Stabilisierung für extreme Belastungen oder einen Schutz der Muldenfüllung gegen atmosphärische Einflüsse zu bewirken, kann eine Beschichtung auf die Muldenfüllung oder Formkörperseiten, die die Muldenfüllung tragen, aufgebracht werden. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen der in den Basisformkörper eingepreßte Teil mit einer Coatingschicht überzogen ist, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Selbstverständlich kann auch der gesamte Formkörper mit einer Coatingschicht überzogen werden.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper lösen sich im Wasch- bzw. Reinigungsgang vollständig auf, wobei es – wie oben erwähnt – Vorteile haben kann, wenn die unterschiedlichen Regionen unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Bedingt durch die unterschiedlichen Lösegeschwindigkeiten können neben der Freisetzung bestimmter Inhaltsstoffe zu bestimmten Zeitpunkten auch die Eigenschaften der Wasch- oder Reinigungsflotte gezielt verändert werden. So sind beispielsweise Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der pH-Wert einer 1 Gew.-%-igen Lösung des Basisformkörpers in Wasser im Bereich von 8 bis 12, vorzugsweise von 9 bis 11 und insbesondere von 9,5 bis 10, liegt.

Zusätzlich hierzu sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der pH-Wert einer 1 Gew.-%-igen Lösung des gesamten Formkörpers in Wasser im Bereich von 7 bis 11, vorzugsweise von 7,5 bis 10 und insbesondere von 8 bis 9,5, liegt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern gekennzeichnet durch die Schritte

- a) Verpressen eines teilchenförmigen Vorgemischs zu einem verpreßten Teil (Basisformkörper), der mindestens eine Mulde aufweist,



- b) Einfüllen einer oder mehrerer teilchenförmiger Zusammensetzung(en) in die besagte(n) Mulde(n),
- c) Verpressend der in Schritt b) eingefüllten Zusammensetzung(en) zu (einem) weiteren verpreßten Teil(en), der/die in besagte Mulde(n) des Basisformkörpers eingepreßt vorliegt/vorliegen und
- d) optionale Nachbehandlung einzelner Formkörperflächen oder des gesamten Formkörpers.

Bezüglich der Inhaltsstoffe der einzelnen teilchenförmigen Vorgemische bzw. Zusammensetzungen, die die unterschiedlichen Bereiche des Formkörpers ergeben, gilt analog das vorstehend für die erfindungsgemäßen Formkörper Ausgeführte.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das in Schritt a) zu Basisformkörpern verpreßte Vorgemisch bestimmten physikalischen Kriterien genügt. Bevorzugte Verfahren sind beispielsweise dadurch gekennzeichnet, daß das teilchenförmige Vorgemisch in Schritt a) ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l aufweist.

Auch die Partikelgröße des in Schritt a) verpreßten Vorgemischs genügt vorzugsweise bestimmten Kriterien: Verfahren, bei denen das teilchenförmige Vorgemisch in Schritt a) Teilchengrößen zwischen 100 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 200 und 1800 µm, besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600 µm und insbesondere zwischen 600 und 1400µm, aufweist, sind erfindungsgemäß bevorzugt. Eine weiter eingeeengte Partikelgröße in den zu verpressenden Vorgemischen kann zur Erlangung vorteilhafter Formkörpereigenschaften eingestellt werden. In bevorzugten Varianten für des erfindungsgemäßen Verfahrens weist das in Schritt a) verpreßte teilchenförmige Vorgemisch eine Teilchengrößenverteilung auf, bei der weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 7,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% der Teilchen größer als 1600 µm oder kleiner als 200 µm sind. Hierbei sind engere Teilchengrößenverteilungen weiter bevorzugt. Besonders vorteilhafte Verfahrensvarianten sind dabei dadurch gekennzeichnet, daß das in Schritt a) verpreßte teilchenförmige Vorgemisch eine Teilchengrößenverteilung aufweist, bei der

mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 40 Gew.-% und insbesondere mehr als 50 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße zwischen 600 und 1000  $\mu\text{m}$  aufweisen.

Bei der Durchführung des Verfahrensschritts a) ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht darauf beschränkt, daß lediglich ein teilchenförmiges Vorgemisch zu einem Formkörper verpreßt wird. Vielmehr läßt sich der Verfahrensschritt a) auch dahingehend erweitern, daß man in an sich bekannter Weise mehrschichtige Formkörper herstellt, indem man zwei oder mehrere Vorgemische bereitet, die aufeinander verpreßt werden. Hierbei wird das zuerst eingefüllte Vorgemisch leicht vorverpreßt, um eine glatte und parallel zum Formkörperboden verlaufende Oberseite zu bekommen, und nach Einfüllen des zweiten Vorgemischs zum fertigen Formkörper endverpreßt. Bei drei- oder mehrschichtigen Formkörpern erfolgt nach jeder Vorgemisch-Zugabe eine weitere Vorverpressung, bevor nach Zugabe des letzten Vorgemischs der Formkörper endverpreßt wird. Vorzugsweise ist die vorstehend beschriebene Kavität im Basisformkörper eine Mulde, so daß bevorzugte Ausführungsformen des ersten erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch gekennzeichnet sind, daß in Schritt a) mehrschichtige Formkörper, die eine Mulde aufweisen, in an sich bekannter Weise hergestellt werden, indem mehrere unterschiedliche teilchenförmige Vorgemische aufeinander gepreßt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt in Schritt a) zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische

Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen wegbefördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren ja nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizentisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrizen auf dem Matrizentisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizentisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrizen erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeirollen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punktabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punktabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtsschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Geringe Gewichtsschwankungen können auf folgende Weise erzielt werden:

- Verwendung von Kunststoffeinslagen mit geringen Dickentoleranzen
- Geringe Umdrehungszahl des Rotors
- Große Füllschuhe
- Abstimmung des Füllschuhflügeldrehzahl auf die Drehzahl des Rotors
- Füllschuh mit konstanter Pulverhöhe
- Entkopplung von Füllschuh und Pulvervorlage

Zur Verminderung von Stempelanbackungen bieten sich sämtliche aus der Technik bekannte Antihafbeschichtungen an. Besonders vorteilhaft sind Kunststoffbeschichtungen, Kunststoffeinslagen oder Kunststoffstempel. Auch drehende Stempel haben sich als vorteilhaft erwiesen, wobei nach Möglichkeit Ober- und Unterstempel drehbar ausgeführt sein sollten. Bei drehenden Stempeln kann auf eine Kunststoffeinslage in der Regel verzichtet werden. Hier sollten die Stempeloberflächen elektropoliert sein.

Es zeigte sich weiterhin, daß lange Preßzeiten vorteilhaft sind. Diese können mit Druckschienen, mehreren Druckrollen oder geringen Rotordrehzahlen eingestellt werden. Da die Härteschwankungen der Tablette durch die Schwankungen der Preßkräfte verursacht werden, sollten Systeme angewendet werden, die die Preßkraft begrenzen. Hier können elastische Stempel, pneumatische Kompensatoren oder federnde Elemente im Kraftweg eingesetzt werden. Auch kann die Druckrolle federnd ausgeführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack Pharmatechnik GmbH, Worms, IMA Verpackungssysteme GmbH Viersen, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen AG, Berlin, sowie Romaco GmbH, Worms. Weitere Anbieter sind beispielsweise Dr. Herbert Pete, Wien (AU), Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH), BWI Manesty, Li-

verpool (GB), I. Holand Ltd., Nottingham (GB), Courtoy N.V., Halle (BE/LU) sowie Mediopharm Kamnik (SI). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppel-druckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D. Tablettierwerkzeuge sind beispielsweise von den Firmen Adams Tablettierwerkzeuge, Dresden, Wilhelm Fett GmbH, Schwarzenbek, Klaus Hammer, Solingen, Herber % Söhne GmbH, Hamburg, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack, Pharmatechnik GmbH, Worms, Ritter Pharamatechnik GmbH, Hamburg, Romaco, GmbH, Worms und Notter Werkzeugbau, Tamm erhältlich. Weitere Anbieter sind z.B. die Senss AG, Reinach (CH) und die Medicopharm, Kamnik (SI).

Die Formkörper können dabei – wie bereits weiter oben erwähnt - in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Formkörper erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig nega-

tiv beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Formkörper aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während beim stapelförmigen Formkörper die beiden Deckschichten und beim hüllenförmigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Formkörper weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Einspülkammer oder über eine Dosiervorrichtung, welche in die Waschflotte gegeben wird, eingesetzt werden können; vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, den Formkörper im direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

Ähnliche Effekte lassen sich auch durch Beschichtung ("coating") einzelner Bestandteile der zu verpressenden Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung oder des gesamten Formkörpers erreichen. Hierzu können die zu beschichtenden Körper beispielsweise mit wäßrigen Lösungen oder Emulsionen bedüst werden, oder aber über das Verfahren der Schmelzbeschichtung einen Überzug erhalten.

Nach dem Verpressen weisen die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

Hierin steht  $\sigma$  für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

Die Muldenformkörper werden in Schritt b) mit einer pulverförmigen Zusammensetzung befüllt, die in Schritt c) in den Formkörper eingepreßt wird. Analog zu den Angaben für den Verfahrensschritt a) lassen sich auch für die teilchenförmige(n) Zusammensetzung(en) im Verfahrensschritt b) bevorzugte physikalische Parameter angeben: Verfahren, bei denen die teilchenförmige(n) Zusammensetzung(en) in Schritt b) ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l aufweist/aufweisen und Verfahren, bei denen die teilchenförmige(n) Zusammensetzung(en) in Schritt b) Teilchengrößen zwischen 100 und 2000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 200 und 1800  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600  $\mu\text{m}$  und insbesondere zwischen 600 und 1400  $\mu\text{m}$ , aufweist/aufweisen, sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

Die Preßkraft, die bei der Verpressung in den Schritten a) und b) auf den Basisformkörper bzw. die Muldenfüllung einwirkt, führt vorzugsweise zu unterschiedlichen Flächebelastungen, also Preßdrücken. Verfahren, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Verpressung in Schritt a) bei Preßdrücken von 0,01 bis 50  $\text{kNcm}^{-2}$ , vorzugsweise von 0,1 bis 40  $\text{kNcm}^{-2}$  und insbesondere von 1 bis 25  $\text{kNcm}^{-2}$  erfolgt und Verfahren, bei denen die Verpressung in Schritt c) bei Preßdrücken von 1 bis 100  $\text{kNcm}^{-2}$ , vorzugsweise von 2,5 bis 50  $\text{kNcm}^{-2}$  und insbesondere von 5 bis 25  $\text{kNcm}^{-2}$  erfolgt, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Verpressung der teilchenförmigen Zusammensetzung in die Mulde kann analog zur Herstellung der Basisformkörper auf Tablettenpressen erfolgen. Bevorzugt ist eine Verfahrensweise, bei der erst die Basisformkörper mit Mulde hergestellt, dann befüllt und an-



schließlich erneut verpreßt werden. Dies kann durch Ausstoß der Basisformkörper aus einer ersten Tablettenpresse, Befüllen und Transport in eine zweite Tablettenpresse geschehen, in der die Endverpressung erfolgt. Alternativ kann die Endverpressung auch durch Druckrollen, die über die auf einem Transportband befindlichen Formkörper rollen, erfolgen. Es ist aber auch möglich, eine Rundläufertablettenpresse mit unterschiedlichen Stempelsätzen zu versehen, so das ein erster Stempelsatz Vertiefungen in die Formkörper einpreßt und der zweite Stempelsatz nach Befüllung durch Nachverpressung für eine plane Formkörperoberfläche sorgt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper können – wie oben beschrieben – ganz oder teilweise mit einer Beschichtung versehen werden. Verfahren, in denen die Nachbehandlung in Schritt d) im Aufbringen einer Coatingschicht auf die Formkörperfläche(n), in der/denen sich die befüllte(n) Mulde(n) befinden, oder im Aufbringen einer Coatingschicht auf den gesamten Formkörper besteht, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können nach der Herstellung verpackt werden, wobei sich der Einsatz bestimmter Verpackungssysteme besonders bewährt hat, da diese Verpackungssysteme einerseits die Lagerstabilität der Inhaltsstoffe erhöhen, andererseits überraschenderweise aber auch die Langzeithaftung der Muldenfüllung deutlich verbessern. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Kombination aus (einem) erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper(n) und einem den oder die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthaltenden Verpackungssystem, wobei das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von  $0,1 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$  bis weniger als  $20 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$  aufweist, wenn das Verpackungssystem bei  $23^\circ\text{C}$  und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird.

Das Verpackungssystem der Kombination aus Wasch- und Reinigungsmittelformkörper(n) und Verpackungssystem weist erfindungsgemäß eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von  $0,1 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$  bis weniger als  $20 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$  auf, wenn das Verpackungssystem bei  $23^\circ\text{C}$  und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird. Die genannten Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen sind die Prüfbedingungen, die in der DIN-

Norm 53122 genannt werden, wobei laut DIN 53122 minimale Abweichungen zulässig sind ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $85 \pm 2\%$  rel. Feuchte). Die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate eines gegebenen Verpackungssystems bzw. Materials läßt sich nach weiteren Standardmethoden bestimmen und ist beispielsweise auch im ASTM-Standard E-96-53T („Test for measuring Water Vapor transmission of Materials in Sheet form“) und im TAPPI Standard T464 m-45 („Water Vapor Permeability of Sheet Materials at high temperature an Humidity“) beschrieben. Das Meßprinzip gängiger Verfahren beruht dabei auf der Wasseraufnahme von wasserfreiem Calciumchlorid, welches in einem Behälter in der entsprechenden Atmosphäre gelagert wird, wobei der Behälter an der Oberseite mit dem zu testenden Material verschlossen ist. Aus der Oberfläche des Behälters, die mit dem zu testenden Material verschlossen ist (Permeationsfläche), der Gewichtszunahme des Calciumchlorids und der Expositionszeit läßt sich die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate nach

$$FDDR = \frac{24 \cdot 10000}{A} \cdot \frac{x}{y} \left[ \text{g} / \text{m}^2 / 24\text{h} \right]$$

berechnen, wobei A die Fläche des zu testenden Materials in  $\text{cm}^2$ , x die Gewichtszunahme des Calciumchlorids in g und y die Expositionszeit in h bedeutet.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit, oft als „relative Luftfeuchtigkeit“ bezeichnet, beträgt bei der Messung der Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate im Rahmen der vorliegenden Erfindung 85% bei  $23^\circ\text{C}$ . Die Aufnahmefähigkeit von Luft für Wasserdampf steigt mit der Temperatur bis zu einem jeweiligen Höchstgehalt, dem sogenannten Sättigungsgehalt, an und wird in  $\text{g}/\text{m}^3$  angegeben. So ist beispielsweise  $1 \text{ m}^3$  Luft von  $17^\circ$  mit 14,4 g Wasserdampf gesättigt, bei einer Temperatur von  $11^\circ$  liegt eine Sättigung schon mit 10 g Wasserdampf vor. Die relative Luftfeuchtigkeit ist das in Prozent ausgedrückte Verhältnis des tatsächlich vorhandenen Wasserdampf-Gehalts zu dem der herrschenden Temperatur entsprechenden Sättigungs-Gehalt. Enthält beispielsweise Luft von  $17^\circ$   $12 \text{ g}/\text{m}^3$  Wasserdampf, dann ist die relative Luftfeuchtigkeit  $= (12/14,4) \cdot 100 = 83\%$ . Kühlt man diese Luft ab, dann wird die Sättigung (100% r. L.) beim sogenannten Taupunkt (im Beispiel:  $14^\circ$ ) erreicht, d.h., bei weiterem Abkühlen bildet sich ein Niederschlag in Form von Nebel

(Tau). Zur quantitativen Bestimmung der Feuchtigkeit benutzt man Hygrometer und Psychrometer.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% bei 23°C läßt sich beispielsweise in Laborkammern mit Feuchtigkeitskontrolle je nach Gerätetyp auf  $\pm 2\%$  r.L. genau einstellen. Auch über gesättigten Lösungen bestimmter Salze bilden sich in geschlossenen Systemen bei gegebener Temperatur konstante und wohldefinierte relative Luftfeuchten aus, die auf dem Phasen-Gleichgewicht zwischen Partialdruck des Wassers, gesättigter Lösung und Bodenkörper beruhen.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen aus Wasch- und Reinigungsmittelformkörper und Verpackungssystem können selbstverständlich ihrerseits in Sekundärverpackungen, beispielsweise Kartonagen oder Trays, verpackt werden, wobei an die Sekundärverpackung keine weiteren Anforderungen gestellt werden müssen. Die Sekundärverpackung ist demnach möglich, aber nicht notwendig.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Verpackungssysteme weisen eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von  $0,5 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$  bis weniger als  $15 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$  auf.

Das Verpackungssystem der erfindungsgemäßen Kombination umschließt je nach Ausführungsform der Erfindung einen oder mehrere Wasch- und Reinigungsmittelformkörper. Es ist dabei erfindungsgemäß bevorzugt, entweder einen Formkörper derart zu gestalten, daß er eine Anwendungseinheit des Wasch- und Reinigungsmittels umfaßt, und diesen Formkörper einzeln zu verpacken, oder die Zahl an Formkörpern in eine Verpackungseinheit einzupacken, die in Summe eine Anwendungseinheit umfaßt. Bei einer Solldosierung von 80 g Wasch- und Reinigungsmittel ist es also erfindungsgemäß möglich, einen 80 g schweren Wasch- und Reinigungsmittelformkörper herzustellen und einzeln zu verpacken, es ist erfindungsgemäß aber auch möglich, zwei je 40 g schwere Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in eine Verpackung einzupacken, um zu einer erfindungsgemäßen Kombination zu gelangen. Dieses Prinzip läßt sich selbstverständlich erweitern, so daß erfindungsgemäß Kombinationen auch drei, vier, fünf oder noch mehr Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in einer Verpackungseinheit enthalten können. Selbstverständlich können zwei

oder mehr Formkörper in einer Verpackung unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Auf diese Weise ist es möglich, bestimmte Komponenten räumlich voneinander zu trennen, um beispielsweise Stabilitätsprobleme zu vermeiden.

Das Verpackungssystem der erfindungsgemäßen Kombination kann aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen und beliebige äußere Formen annehmen. Aus ökonomischen Gründen und aus Gründen der leichteren Verarbeitbarkeit sind allerdings Verpackungssysteme bevorzugt, bei denen das Verpackungsmaterial ein geringes Gewicht hat, leicht zu verarbeiten und kostengünstig ist. In erfindungsgemäß bevorzugten Kombinationen besteht das Verpackungssystem aus einem Sack oder Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier und/oder Kunststoffolie.

Dabei können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper unsortiert, d.h. als lose Schüttung, in einen Beutel aus den genannten Materialien gefüllt werden. Es ist aber aus ästhetischen Gründen und zur Sortierung der Kombinationen in Sekundärverpackungen bevorzugt, die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper einzeln oder zu mehreren sortiert in Säcke oder Beutel zu füllen. Für einzelne Anwendungseinheiten der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die sich in einem Sack oder Beutel befinden, hat sich in der Technik der Begriff „flow pack“ eingebürgert. Solche „flow packs“ können dann – wiederum vorzugsweise sortiert – optional in Umverpackungen verpackt werden, was die kompakte Angebotsform des Formkörpers unterstreicht.

Die bevorzugt als Verpackungssystem einzusetzenden Säcke bzw. Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier bzw. Kunststoffolie können auf die unterschiedlichste Art und Weise gestaltet werden, beispielsweise als aufgeblähte Beutel ohne Mittelnäht oder als Beutel mit Mittelnäht, welche durch Hitze (Heißverschmelzen), Klebstoffe oder Klebebänder verschlossen werden. Einschichtige Beutel- bzw. Sackmaterialien sind die bekannten Papiere, die gegebenenfalls imprägniert sein können, sowie Kunststoffolien, welche gegebenenfalls coextrudiert sein können. Kunststoffolien, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Verpackungssystem eingesetzt werden können, sind beispielsweise in *Hans Domininghaus „Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften“, 3. Auflage, VDI Verlag, Düsseldorf*

*dorf, 1988, Seite 193, angegeben. Die dort gezeigte Abbildung 111 gibt gleichzeitig Anhaltspunkte zur Wasserdampfdurchlässigkeit der genannten Materialien.*

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Kombinationen enthalten als Verpackungssystem einen Sack oder Beutel aus einschichtiger oder laminierte Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 20 bis 100  $\mu\text{m}$  und insbesondere von 25 bis 50  $\mu\text{m}$ .

Obwohl es möglich ist, neben den genannten Folien bzw. Papieren auch wachsbeschichtete Papiere in Form von Kartonagen als Verpackungssystem für die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper einzusetzen, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn das Verpackungssystem keine Kartons aus wachsbeschichtetem Papier umfaßt. Der Begriff „Verpackungssystem“ kennzeichnet dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung immer die Primärverpackung der Formkörper, d.h. die Verpackung, die an ihrer Innenseite direkt mit der Formkörperoberfläche in Kontakt ist. An eine optionale Sekundärverpackung werden keinerlei Anforderungen gestellt, so daß hier alle üblichen Materialien und Systeme eingesetzt werden können.

Wie bereits weiter oben erwähnt, enthalten die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper der erfindungsgemäßen Kombination je nach ihrem Verwendungszweck weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in variierenden Mengen. Unabhängig vom Verwendungszweck der Formkörper ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß der bzw. die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von weniger als 30% bei 35°C aufweist/aufweisen.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper kann dabei nach gängigen Methoden bestimmt werden, wobei im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen folgende Vorgehensweise gewählt wurde: Ein wasserundurchlässiges 1-Liter-Gefäß mit einem Deckel, welcher eine verschließbare Öffnung für das Einbringen von Proben aufweist, wurde mit insgesamt 300 g Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern befüllt und 24 h bei konstant 23°C gehalten, um eine gleichmäßige Temperatur von Gefäß und Substanz zu gewährleisten. Der Wasserdampfdruck im Raum über den Form-

körpern kann dann mit einem Hygrometer (Hygrotest 6100, Testoterm Ltd., England) bestimmt werden. Der Wasserdampfdruck wird nun alle 10 Minuten gemessen, bis zwei aufeinanderfolgende Werte keine Abweichung zeigen (Gleichgewichtsfeuchtigkeit). Das o.g. Hygrometer erlaubt eine direkte Anzeige der aufgenommenen Werte in % relativer Feuchtigkeit.

Ebenfalls bevorzugt sind Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Kombination, bei denen das Verpackungssystem wiederverschließbar ausgeführt ist. Auch Kombinationen, bei denen das Verpackungssystem eine Microperforation aufweist, lassen sich erfindungsgemäß mit Vorzug realisieren.

**Patentansprüche:**

1. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, umfassend
  - a) einen verpreßten Teil (Basisformkörper), der mindestens eine Mulde aufweist, und
  - b) mindestens einen weiteren verpreßten Teil, der in besagte Mulde(n) des Basisformkörpers eingepreßt vorliegt.
2. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Basisformkörper zu Muldenfüllung im Bereich von 1:1 bis 100:1, vorzugsweise von 2:1 bis 80:1, besonders bevorzugt von 3:1 bis 50:1 und insbesondere von 4:1 bis 30:1 beträgt.
3. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der eingepreßten Muldenfüllung 1 bis 25 %, vorzugsweise 2 bis 20 %, besonders bevorzugt 3 bis 15 % und insbesondere 4 bis 10 % der Gesamtoberfläche des befüllten Formkörpers ausmacht.
4. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich die eingepreßte Muldenfüllung schneller löst als der Basisformkörper.
5. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich die eingepreßte Muldenfüllung langsamer löst als der Basisformkörper.
6. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper eine Dichte oberhalb von  $1000 \text{ gdm}^{-3}$ , vorzugsweise oberhalb von  $1025 \text{ gdm}^{-3}$ , besonders bevorzugt oberhalb von  $1050 \text{ gdm}^{-3}$  und insbesondere oberhalb von  $1100 \text{ gdm}^{-3}$  aufweist.
7. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Gerüststoffe in Mengen von 1 bis 100 Gew.-

%, vorzugsweise von 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

8. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.
9. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonat, besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.
10. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilicate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilicate, in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.
11. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Gesamtensidgehalte unterhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb von 4 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb von 3 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, aufweist.
12. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Bleichmittel aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, unter besonderer Be-



vorzugung von Natriumperborat und Natriumpercarbonat, in Mengen von 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers Masse, enthält.

13. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Bleichaktivatoren aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) und n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), in Mengen von 0,25 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.
14. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe, besonders bevorzugt Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.
15. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Enzyme, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder, Farb- und/oder Duftstoffe in Gesamtmengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.
16. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der in den Basisformkörper eingepreßte Teil mindestens einen Aktivstoff aus der Gruppe der Enzyme, Tenside, soil-release-Polymere, Desintegrati-

onshilfsmittel, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Silberschutzmittel und Mischungen hieraus, enthält.

17. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper oder der in den Basisformkörper eingepreßte Teil Bleichmittel enthält, während der andere Teil Bleichaktivatoren enthält.
18. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper oder der in den Basisformkörper eingepreßte Teil Bleichmittel enthält, während der andere Teil Enzyme enthält.
19. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper oder der in den Basisformkörper eingepreßte Teil Bleichmittel enthält, während der andere Teil verformbare Masse Korrosionsschutzmittel enthält.
20. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper oder der in den Basisformkörper eingepreßte Teil Bleichmittel enthält, während der andere Teil Tenside, vorzugsweise nichtionische Tenside, unter besonderer Bevorzugung alkoxylierter Alkohole mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Alkylendioxeinheiten, enthält.
21. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper und der in den Basisformkörper eingepreßte Teil denselben Wirkstoff in unterschiedlichen Mengen enthalten.
22. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Basisformkörper eingepreßten Partikel aus
  - a) 30 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Trägermaterialien,
  - b) 5 bis 40 Gew.-% einer oder mehrerer Hüllsubstanzen mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 30°C,
  - c) 5 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Aktivstoffe sowie

- d) 0 bis 10 Gew.-% weiteren Wirk- und Hilfsstoffen bestehen.
23. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß als Hüllsubstanz Paraffin(e) oder Polyalkylenglycole, insbesondere Polyethylenglycole in den Partikeln enthalten sind.
24. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Basisformkörper eingepreßten Partikel als Aktivstoffe nichtionische(s) Tensid(e) und/oder Bleichmittel und/oder Bleichaktivatoren und/oder Enzym(e) und/oder Korrosionsinhibitoren und/oder Duftstoffe enthalten.
25. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Basisformkörper eingepreßten Partikel aus
- a) 40 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 97,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-% und insbesondere 70 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer Hüllsubstanz(en), die einen Schmelzpunkt oberhalb von 30°C aufweist/aufweisen,
  - b) 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 25 Gew.-% einer oder mehreren in der/den Hüllsubstanz(en) dispergierten flüssigen Enzymzubereitung(en) sowie
  - c) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0 bis 5 Gew.-% weiterer Trägermaterialien, Hilfs- und/oder Wirkstoffe
- enthalten.
26. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% freies Wasser enthalten.

27. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß der in den Basisformkörper eingepreßte Teil mit einer Coating-schicht überzogen ist.
28. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert einer 1 Gew.-%-igen Lösung des Basisformkörpers in Wasser im Bereich von 8 bis 12, vorzugsweise von 9 bis 11 und insbesondere von 9,5 bis 10, liegt.
29. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert einer 1 Gew.-%-igen Lösung des gesamten Formkörpers in Wasser im Bereich von 7 bis 11, vorzugsweise von 7,5 bis 10 und insbesondere von 8 bis 9,5, liegt.
30. Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern gekennzeichnet durch die Schritte
- a) Verpressen eines teilchenförmigen Vorgemischs zu einem verpreßten Teil (Basisformkörper), der mindestens eine Mulde aufweist,
  - b) Einfüllen einer oder mehrerer teilchenförmiger Zusammensetzung(en) in die besagte(n) Mulde(n),
  - c) Verpressen der in Schritt b) eingefüllten Zusammensetzung(en) zu (einem) weiteren verpreßten Teil(en), der/die in besagte Mulde(n) des Basisformkörpers eingepreßt vorliegt/vorliegen und
  - d) optionale Nachbehandlung einzelner Formkörperflächen oder des gesamten Formkörpers.
31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß das teilchenförmige Vorgemisch in Schritt a) ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l aufweist.
32. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 oder 31, dadurch gekennzeichnet, daß das teilchenförmige Vorgemisch in Schritt a) Teilchengrößen zwischen 100 und 2000 µm,

vorzugsweise zwischen 200 und 1800  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600  $\mu\text{m}$  und insbesondere zwischen 600 und 1400 $\mu\text{m}$ , aufweist.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß die teilchenförmige(n) Zusammensetzung(en) in Schritt b) ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l aufweist/aufweisen.
34. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß die teilchenförmige(n) Zusammensetzung(en) in Schritt b) Teilchengrößen zwischen 100 und 2000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 200 und 1800  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600  $\mu\text{m}$  und insbesondere zwischen 600 und 1400 $\mu\text{m}$ , aufweist/aufweisen.
35. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Verpressung in Schritt a) bei Preßdrücken von 0,01 bis 50  $\text{kNcm}^{-2}$ , vorzugsweise von 0,1 bis 40  $\text{kNcm}^{-2}$  und insbesondere von 1 bis 25  $\text{kNcm}^{-2}$  erfolgt.
36. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß die Verpressung in Schritt c) bei Preßdrücken von 1 bis 100  $\text{kNcm}^{-2}$ , vorzugsweise von 2,5 bis 50  $\text{kNcm}^{-2}$  und insbesondere von 5 bis 25  $\text{kNcm}^{-2}$  erfolgt.
37. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachbehandlung in Schritt d) im Aufbringen einer Coatingschicht auf die Formkörperfläche(n), in der/denen sich die befüllte(n) Mulde(n) befinden, besteht.
38. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachbehandlung in Schritt d) im Aufbringen einer Coatingschicht auf den gesamten Formkörper besteht.
39. Kombination aus (einem) Wasch- und Reinigungsmittelformkörper(n) nach einem der Ansprüche 1 bis 28 und einem den oder die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthaltenden Verpackungssystem, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssy-

stem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von  $0,1 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$  bis weniger als  $20 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$  aufweist, wenn das Verpackungssystem bei  $23^\circ\text{C}$  und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird.

40. Kombination nach Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von  $0,5 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$  bis weniger als  $15 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$  aufweist.
41. Kombination nach einem der Ansprüche 39 oder 40, dadurch gekennzeichnet, daß der bzw. die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von weniger als 30% bei  $35^\circ\text{C}$  aufweist/aufweisen.
42. Kombination nach einem der Ansprüche 39 bis 41, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssystem aus einem Sack oder Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier und/oder Kunststoffolie besteht.
43. Kombination nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssystem aus einem Sack oder Beutel aus einschichtiger oder laminierter Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis  $200 \mu\text{m}$ , vorzugsweise von 20 bis  $100 \mu\text{m}$  und insbesondere von 25 bis  $50 \mu\text{m}$  besteht.
44. Kombination nach einem der Ansprüche 39 bis 43, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssystem keine Kartons aus wachsbeschichtetem Papier umfaßt.
45. Kombination nach einem der Ansprüche 39 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssystem wiederverschließbar ausgeführt ist.
46. Kombination nach einem der Ansprüche 39 bis 45, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssystem eine Microperforation aufweist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/05213

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C11D17/00 C11D17/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                  | Relevant to claim No.     |
|------------|---|---------------------------|
| X          | WO 99 24550 A (PROCTER & GAMBLE)<br>20 May 1999 (1999-05-20)  | 1,2,<br>7-16,21,<br>27,29 |
| Y          | page 5, paragraphs 2,3  | 39,42-46                  |
| A          | page 6, paragraph 1   | 4,5,<br>17-20,28          |
|            | page 8, last paragraph<br>page 36, last paragraph<br>page 45, line 12 -page 46, line 8<br>example 3                 |                           |
| Y          | EP 0 899 208 A (PROCTER & GAMBLE)<br>3 March 1999 (1999-03-03)<br>column 4, line 44 -column 5, line 4<br>claims 1-7 | 39,42-46                  |
|            | -/-   |                           |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 September 2000

Date of mailing of the international search report

29/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertran Nadal, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ternational Application No  
PCT/EP 00/05213

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.                             |
|------------|--|---|
| P,X        | DE 299 11 486 U (PROCTER & GAMBLE)<br>18 November 1999 (1999-11-18)  | 1,2,4,5,<br>7-12,<br>14-16,<br>18,29,<br>30,35,36 |
| A          | page 4, line 14 -page 6, line 17<br><br>page 14, line 4-26<br>page 15, line 1 -page 20, line 11<br>page 34, line 23-31<br>page 43, last line -page 45, line 2<br>page 53, line 15-30<br>page 80, line 1-26<br>page 86, line 20-24<br>examples I-IV | 13,17,<br>19-25,28                                |
| A          | WO 98 55590 A (UNILEVER)<br>10 December 1998 (1998-12-10)<br><br>page 3, line 3-22<br>page 22, line 22 -page 23, line 16<br>page 26, paragraph 3<br>examples 1-5   | 1,4-10,<br>12,13,<br>15-21,<br>30-34              |
| P,A        | WO 99 61574 A (HENKEL KGAA)<br>2 December 1999 (1999-12-02)<br>page 3, paragraph 1<br>page 6, last paragraph   | 1,3   |
| P,A        | WO 00 23557 A (HENKEL KGAA)<br>27 April 2000 (2000-04-27)<br>claims 1-6  | 1,39-44   |



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05213

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9924550                                | A | 20-05-1999          | EP 1032642 A               | 06-09-2000          |
|   |   |                     | EP 1032643 A               | 06-09-2000          |
|   |   |                     | EP 1032644 A               | 06-09-2000          |
|   |   |                     | WO 9924547 A               | 20-05-1999          |
|   |   |                     | WO 9924548 A               | 20-05-1999          |
|   |   |                     | WO 9924549 A               | 20-05-1999          |
| EP 0899208                                | A | 03-03-1999          | EP 1019299 A               | 19-07-2000          |
|   |   |                     | WO 9911540 A               | 11-03-1999          |
| DE 29911486                               | U | 18-11-1999          | AU 4964299 A               | 07-02-2000          |
|   |   |                     | AU 4964399 A               | 07-02-2000          |
|   |   |                     | AU 4964499 A               | 07-02-2000          |
|   |   |                     | AU 4968699 A               | 07-02-2000          |
|   |   |                     | AU 4978599 A               | 07-02-2000          |
|   |   |                     | AU 5093599 A               | 07-02-2000          |
|   |   |                     | AU 5093699 A               | 07-02-2000          |
|   |   |                     | DE 29911484 U              | 24-02-2000          |
|   |   |                     | EP 0976819 A               | 02-02-2000          |
|   |   |                     | EP 0979864 A               | 16-02-2000          |
|   |   |                     | EP 0979865 A               | 16-02-2000          |
|   |   |                     | EP 0979866 A               | 16-02-2000          |
|   |   |                     | FI 4406 U                  | 18-05-2000          |
|   |   |                     | FI 4407 U                  | 18-05-2000          |
|   |   |                     | FI 4408 U                  | 18-05-2000          |
|   |   |                     | FI 4409 U                  | 18-05-2000          |
|   |   |                     | FR 2782089 A               | 11-02-2000          |
|   |   |                     | FR 2782090 A               | 11-02-2000          |
|   |   |                     | FR 2782091 A               | 11-02-2000          |
|   |   |                     | FR 2782092 A               | 11-02-2000          |
|   |   |                     | GB 2339790 A               | 09-02-2000          |
|   |   |                     | GB 2339791 A               | 09-02-2000          |
|   |   |                     | GB 2339792 A               | 09-02-2000          |
|   |   |                     | GB 2339793 A               | 09-02-2000          |
|   |   |                     | NL 1012583 C               | 25-01-2000          |
|   |   |                     | NL 1012583 A               | 19-01-2000          |
|   |   |                     | NL 1012584 C               | 25-01-2000          |
|   |   |                     | NL 1012584 A               | 19-01-2000          |
|   |   |                     | NL 1012585 C               | 25-01-2000          |
|   |   |                     | NL 1012585 A               | 19-01-2000          |
|   |   |                     | NL 1012586 C               | 25-01-2000          |
|   |   |                     | NL 1012586 A               | 19-01-2000          |
|   |   |                     | WO 0004123 A               | 27-01-2000          |
|   |   |                     | WO 0004128 A               | 27-01-2000          |
|   |   |                     | WO 0004124 A               | 27-01-2000          |
|   |   |                     | WO 0004115 A               | 27-01-2000          |
|   |   |                     | WO 0004116 A               | 27-01-2000          |
|   |   |                     | WO 0004117 A               | 27-01-2000          |
|   |   |                     | WO 0004129 A               | 27-01-2000          |
| WO 9855590                                | A | 10-12-1998          | AU 8625398 A               | 21-12-1998          |
|   |   |                     | EP 1007621 A               | 14-06-2000          |
| WO 9961574                                | A | 02-12-1999          | DE 19822973 A              | 02-12-1999          |
|   |   |                     | DE 29823506 U              | 17-06-1999          |
| WO 0023557                                | A | 27-04-2000          | DE 19848457 A              | 27-04-2000          |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/05213

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C11D17/00 C11D17/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                       | Betr. Anspruch Nr.        |
|------------|--|---------------------------|
| X          | WO 99 24550 A (PROCTER & GAMBLE)<br>20. Mai 1999 (1999-05-20)  | 1,2,<br>7-16,21,<br>27,29 |
| Y          | Seite 5, Absätze 2,3   | 39,42-46                  |
| A          | Seite 6, Absatz 1  | 4,5,<br>17-20,28          |
|            | Seite 8, letzter Absatz<br>Seite 36, letzter Absatz<br>Seite 45, Zeile 12 -Seite 46, Zeile 8<br>Beispiel 3               |                           |
| Y          | EP 0 899 208 A (PROCTER & GAMBLE)<br>3. März 1999 (1999-03-03)<br>Spalte 4, Zeile 44 -Spalte 5, Zeile 4<br>Ansprüche 1-7 | 39,42-46                  |
|            | -/-  |                           |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/09/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertran Nadal, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05213

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr.                                |
|------------|---|---|
| P,X        | DE 299 11 486 U (PROCTER & GAMBLE)<br>18. November 1999 (1999-11-18)  | 1,2,4,5,<br>7-12,<br>14-16,<br>18,29,<br>30,35,36 |
| A          | Seite 4, Zeile 14 -Seite 6, Zeile 17<br><br>Seite 14, Zeile 4-26<br>Seite 15, Zeile 1 -Seite 20, Zeile 11<br>Seite 34, Zeile 23-31<br>Seite 43, letzte Zeile -Seite 45, Zeile 2<br>Seite 53, Zeile 15-30<br>Seite 80, Zeile 1-26<br>Seite 86, Zeile 20-24<br>Beispiele I-IV | 13,17,<br>19-25,28                                |
| A          | WO 98 55590 A (UNILEVER)<br>10. Dezember 1998 (1998-12-10)<br><br>Seite 3, Zeile 3-22<br>Seite 22, Zeile 22 -Seite 23, Zeile 16<br>Seite 26, Absatz 3<br>Beispiele 1-5  | 1,4-10,<br>12,13,<br>15-21,<br>30-34              |
| P,A        | WO 99 61574 A (HENKEL KGAA)<br>2. Dezember 1999 (1999-12-02)<br>Seite 3, Absatz 1<br>Seite 6, letzter Absatz  | 1,3   |
| P,A        | WO 00 23557 A (HENKEL KGAA)<br>27. April 2000 (2000-04-27)<br>Ansprüche 1-6   | 1,39-44   |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05213

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9924550 A                                       | 20-05-1999                    | EP 1032642 A                      | 06-09-2000                    |
|  |                               | EP 1032643 A                      | 06-09-2000                    |
|  |                               | EP 1032644 A                      | 06-09-2000                    |
|  |                               | WO 9924547 A                      | 20-05-1999                    |
|  |                               | WO 9924548 A                      | 20-05-1999                    |
|  |                               | WO 9924549 A                      | 20-05-1999                    |
| EP 0899208 A                                       | 03-03-1999                    | EP 1019299 A                      | 19-07-2000                    |
|  |                               | WO 9911540 A                      | 11-03-1999                    |
| DE 29911486 U                                      | 18-11-1999                    | AU 4964299 A                      | 07-02-2000                    |
|  |                               | AU 4964399 A                      | 07-02-2000                    |
|  |                               | AU 4964499 A                      | 07-02-2000                    |
|  |                               | AU 4968699 A                      | 07-02-2000                    |
|  |                               | AU 4978599 A                      | 07-02-2000                    |
|  |                               | AU 5093599 A                      | 07-02-2000                    |
|  |                               | AU 5093699 A                      | 07-02-2000                    |
|  |                               | DE 29911484 U                     | 24-02-2000                    |
|  |                               | EP 0976819 A                      | 02-02-2000                    |
|  |                               | EP 0979864 A                      | 16-02-2000                    |
|  |                               | EP 0979865 A                      | 16-02-2000                    |
|  |                               | EP 0979866 A                      | 16-02-2000                    |
|  |                               | FI 4406 U                         | 18-05-2000                    |
|  |                               | FI 4407 U                         | 18-05-2000                    |
|  |                               | FI 4408 U                         | 18-05-2000                    |
|  |                               | FI 4409 U                         | 18-05-2000                    |
|  |                               | FR 2782089 A                      | 11-02-2000                    |
|  |                               | FR 2782090 A                      | 11-02-2000                    |
|  |                               | FR 2782091 A                      | 11-02-2000                    |
|  |                               | FR 2782092 A                      | 11-02-2000                    |
|  |                               | GB 2339790 A                      | 09-02-2000                    |
|  |                               | GB 2339791 A                      | 09-02-2000                    |
|  |                               | GB 2339792 A                      | 09-02-2000                    |
|  |                               | GB 2339793 A                      | 09-02-2000                    |
|  |                               | NL 1012583 C                      | 25-01-2000                    |
|  |                               | NL 1012583 A                      | 19-01-2000                    |
|  |                               | NL 1012584 C                      | 25-01-2000                    |
|  |                               | NL 1012584 A                      | 19-01-2000                    |
|  |                               | NL 1012585 C                      | 25-01-2000                    |
|  |                               | NL 1012585 A                      | 19-01-2000                    |
|  |                               | NL 1012586 C                      | 25-01-2000                    |
|  |                               | NL 1012586 A                      | 19-01-2000                    |
|  |                               | WO 0004123 A                      | 27-01-2000                    |
|  |                               | WO 0004128 A                      | 27-01-2000                    |
|  |                               | WO 0004124 A                      | 27-01-2000                    |
|  |                               | WO 0004115 A                      | 27-01-2000                    |
|  |                               | WO 0004116 A                      | 27-01-2000                    |
|  |                               | WO 0004117 A                      | 27-01-2000                    |
|  |                               | WO 0004129 A                      | 27-01-2000                    |
| WO 9855590 A                                       | 10-12-1998                    | AU 8625398 A                      | 21-12-1998                    |
|  |                               | EP 1007621 A                      | 14-06-2000                    |
| WO 9961574 A                                       | 02-12-1999                    | DE 19822973 A                     | 02-12-1999                    |
|  |                               | DE 29823506 U                     | 17-06-1999                    |
| WO 0023557 A                                       | 27-04-2000                    | DE 19848457 A                     | 27-04-2000                    |